







PHYSIKALISCH-CHEMISCHE METHODEN.

Von

Dr. J. TRAUBE,

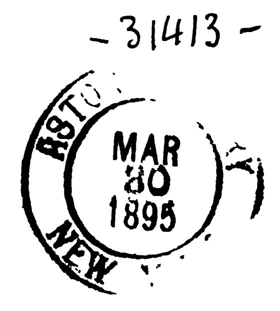
PRIVATDOCENT AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU BERLIN.

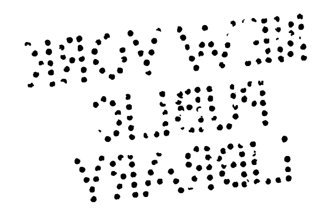
MIT 97 ABBILDUNGEN IM TEXT.

HAMBURG und LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1893.





Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorrede.

„Gegenwärtig ist die physikalische Chemie wieder in den Vordergrund des wissenschaftlichen Interesses getreten.“

So äufserte sich A. W. von Hofmann in der Gedächtnisrede für seinen so kurz vor ihm verstorbenen Freund Hermann Kopp (Sitz. d. d. chem. Ges. v. 22. Februar 1892).

Wenn auch die Vertreter der physikalischen Chemie diese gelegentlich gesprochenen Worte unseres verstorbenen Meisters nicht wörtlich nehmen, so zeigt doch jene Äufserung, dafs sich in neuerer Zeit die Erkenntnis von der Bedeutung des so lange vernachlässigten Gebietes mehr und mehr Bahn bricht.

Diese Erkenntnis verdanken wir nicht nur den grofsen theoretischen Erfolgen, welche im Laufe des letzten Decenniums auf dem Gebiete der physikalischen Chemie erzielt wurden, — es war mehr noch die wachsende Bedeutung der physikalisch-chemischen Methoden für die übrigen Zweige der Chemie, welche die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf jenes Gebiet gelenkt hat.

Neben der analytischen Chemie ist es ganz besonders die organisch-synthetische Chemie, welche aus der Anwendung jener Methoden Nutzen gezogen hat.

Die Zeit ist vorüber, in welcher Dampfdichte, Schmelz-Siedepunkt und spezifisches Gewicht die einzigen Konstanten waren, deren Feststellung dem organischen Chemiker ausreichend sein konnte.

Mehr und mehr macht sich das Bestreben geltend, auch Eigenschaften, wie das elektrische Leitvermögen, die spezifische Refraktion, die thermischen Konstanten, die Depressionen des Gefrierpunktes und Dampfdruckes etc. für die Entscheidung von Konstitutionsfragen, Charakterisierung der Stoffe, Feststellung ihrer Identität und Reinheit, sowie Bestimmung des Molekulargewichtes zu verwerten.

Leider aber ist der organische Chemiker nur zu oft auf die Hilfe seines physikalisch-chemischen Fachgenossen angewiesen, da er über die mafsgebenden Methoden, selbst wenn deren Ausführung sehr einfach sein sollte, nicht immer genügend unterrichtet ist, und nicht die Zeit findet, das in der Litteratur zerstreute Material zu sammeln und zu verarbeiten.

Ich glaubte daher einem gewissen Bedürfnis abzuhelfen, indem ich in vorliegendem kleinen Werke eine Zusammenstellung aller derjenigen physikalisch-chemischen Methoden gab, welche besonders für den auf organisch-chemischem Gebiete arbeitenden Fachgenossen von gröfserer Bedeutung geworden sind.

Hierbei traten für mich die Zwecke des wissenschaftlichen Forschers in den Vordergrund, während die Zwecke des Unterrichtes in zweiter Linie berücksichtigt wurden. Ich hielt mich zu diesem Vorhaben um so mehr berechtigt, als die bis jetzt vorhandenen Lehrbücher auf diesem Gebiete teils abweichende, teils direkt entgegengesetzte Ziele verfolgen.

Es lag keineswegs in meiner Absicht, ein nach jeder Richtung abgerundetes Werk zu schaffen, etwa eine kritische Zusammenstellung sämmtlicher physikalisch-chemischer Methoden.

Vielmehr glaubte ich, am besten der mir gestellten Aufgabe zu genügen, wenn ich nur auf diejenigen Eigenschaften und Methoden näher einging, welche zur Zeit für die analytische, und insbesondere organisch-synthetische Chemie, von gröſserer Bedeutung geworden sind, wenn ich ferner mich auf die Besprechung derjenigen Methoden beschränkte, deren Anwendung mir für die Mehrzahl der Fälle am zweckmäſsigsten erschien, und endlich diese nach meiner Ansicht empfehlenswertesten Methoden bis in die kleinsten Einzelheiten, so ausführlich als irgend möglich behandelte.

Es mag manche vortreffliche Methode geben, welche hier nicht näher berücksichtigt wurde, und doch in einzelnen Fällen vorteilhaft zur Anwendung gelangen würde; ich zog es aber vor, durch kurze Litteraturangaben auf die seltener angewandten Methoden hinzuweisen, um nicht durch allzugroſse Vermehrung des Inhalts, vereinzelter Fälle halber, die Auswahl der Methoden zu erschweren, und so mehr Schaden als Nutzen zu stiften.

In fast allen Fällen hielt ich es für wünschenswert, in einigen Sätzen auszuführen, nach welcher Richtung die betreffende Eigenschaft bez. Methode bisher verwertet wurde; durch Litteraturangaben über eine Anzahl der wichtigsten neueren Arbeiten auf jenem Gebiete setzte ich den Leser in den Stand, sich hierüber nähere Kenntnis zu verschaffen.

Dem rein praktischen Zwecke des Buches entsprechend, bin ich auf Begründung von Formeln, Ableitung von Gesetzmäſsigkeiten oder sonstige theoretische Ausführungen nur ausnahmsweise eingegangen; näheres erfährt man in dieser Beziehung aus den vorhandenen Lehrbüchern der physikalischen Chemie und der Physik. Auch in Bezug auf Angabe von Tabellen durfte ich mir Beschränkung auferlegen; ich konnte

hier auf die physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein verweisen.

Für die reiche Ausstattung mit Figuren und das sonst bewiesene Entgegenkommen bin ich der Verlagsbuchhandlung von Leopold Voss in Hamburg zu besonderem Danke verpflichtet.

Berlin, den 1. Juli 1893.

Dr. J. Traube.

Inhaltsverzeichnis.

I. Die chemische Wage.

Aufstellung und Prüfung der Wage; allgemeine Regeln beim Wägen.

Die Wage wird so aufgestellt, daſs eine direkte Bestrahlung durch die Sonne, oder gröſsere und besonders einseitige Erwärmung ausgeschlossen ist.

Auch vor Erschütterungen soll dieselbe bewahrt bleiben.

Die Horizontalstellung wird durch Einstellung einer Wasserwage oder eines Lotes mit Hilfe der Fuſsschrauben am Wagekasten bewirkt.

Das Innere des Wageraumes ist stets trocken zu erhalten (Chlorcalcium etc.).

Eine gute Wage soll bei unveränderter Belastung nach stattgehabter Arretierung stets dieselbe Einstellung annehmen. Die Schwingungsweiten dürfen für jede Belastung nur langsam abnehmen.

Nach Arretierung der Wage soll der Zeiger über dem mittelsten Teilstrich der Skala einstehen; bei Aufhebung derselben sollen die beiden Zapfen, auf denen der Balken ruht, denselben gleichzeitig loslassen. Ueber die erwünschte Gleicharmigkeit der Wage siehe S. 3.

Das Auflegen der Gewichte bei den Wägungen erfolgt unter Vermeidung der Berührung mit den Fingern, und nur nach vorheriger Arretierung der Wage. Lebhafte Pendelschwingungen der Schalen können die Wägung fehlerhaft machen. Bei der definitiven Wägung soll der Kasten geschlossen bleiben.

Einstellung der Wage.

Die Empfindlichkeit der Wage und die von derselben abhängige Schwingungsdauer wird durch Auf- und Abschrauben des in der Mitte der Wagebalken befindlichen Laufgewichtes geregelt. Man stellt dasselbe so ein, daſs bei den kurzarmigen

Wagen die Dauer einer Schwingung 6—10 Sekunden, bei den langarmigen 10—15 Sekunden beträgt.

Um die Wage auf den mittelsten Teilstrich der Skalenteilung einzustellen, d. h. zu bewirken, dass die Schwingungen der Wage nach beiden Seiten gleich weit erfolgen, verschiebt man die am Ende der Wagebalken vorhandenen horizontalen Laufgewichte, oder, wenn diese fehlen, giebt man dem mittleren unsymmetrisch geformten Laufgewichte eine solche Lage, dafs die Ungleichheiten im Gewichte der Balken oder Schalen ausgeglichen werden.

Die Bestimmung des Nullpunktes und Ausführung der Wägungen.

Es ist keineswegs erforderlich oder wünschenswert, dafs man eine Wägung so lange fortsetzt, bis die Wage gleich weite Schwingungen nach beiden Seiten vom mittelsten Skalenteilstrich ausführt.

Wird letzterer mit 10 bezeichnet, so darf der „Nullpunkt" auch beispielsweise bei 9 oder 9,5 liegen.

Die Lage desselben wird aus mehreren Umkehrpunkten des Skalenzeigers berechnet. Aus den Schwingungsweiten auf der einen Seite nehme man das arithmetische Mittel, und verfahre ebenso auf der andern Seite; das arithmetische Mittel aus beiden Mitteln ist der Nullpunkt. Die erste und letzte Schwingung, welche für die Rechnung verwertet wird, soll nach derselben Seite erfolgen, also eine ungerade Zahl von Schwingungen beobachtet werden. Die Feststellung von 3 + 2 oder 4 + 3 Umkehrpunkten genügt für genauere Wägungen; der Nullpunkt wird in diesem Falle bis auf die zweite Dezimale bestimmt. Man hat häufiger, besonders nach jeder Wägung mit gröfserer Belastung, die Bestimmung des Nullpunktes zu kontrollieren.

Gesetzt, der Nullpunkt liege bei Skalenteil 9,53, dann wird es bei einer nunmehr vorzunehmenden Wägung nicht erforderlich sein, das Gleichgewicht derart herzustellen, dafs die Einstellung genau auf den Nullpunkt erfolgt.

Angenommen, bei der Wägung bis auf Centigramme betrage das Gewicht = 10,28 g. Der Reiter sei auf 5 mg gesetzt, und der aus Beobachtung mehrerer Umkehrpunkte hergeleitete Nullpunkt berechne sich nunmehr zu 9,20 Skalenteilen. Wird jetzt der Reiter auf 6 mgr gesetzt, so sei der Nullpunkt bei Skalenteil 10,16 gelegen. Dann entspricht 1 mgr Mehrbelastung ein Ausschlag von 0,96 Skalenteilen; 10,285 g waren hiernach zu leicht um diejenige Milligrammzahl, welche

einem Ausschlage von 9,53 — 9,20 = 0,33 Skalenteilen entspricht, d. h. 0,33 / 0,96 = 0,34 mg. Das gesuchte Gewicht ist demnach = 10,28534 g.

Selbst jene doppelte Reitereinstellung kann erspart werden, so dafs aufser der Bestimmung des Nullpunktes eine einzige Beobachtung mit nahezu richtigem Gewicht ausreicht, wenn man sich eine — Empfindlichkeitstabelle — herstellt.

Unter Empfindlichkeit einer Wage wird der Ausschlag in Skalenteilen für 1 mg Mehrbelastung verstanden. Ihre Gröfse wird stets mehr oder weniger von der Belastung abhängig gefunden.

Man stellt die Wage für verschiedene Belastungen ins Gleichgewicht, und setzt alsdann auf die eine Schale ein kleines Übergewicht von a mg. Ist der hierdurch bewirkte Ausschlag $= n$ Skalenteile, so ist die Empfindlichkeit für jene Belastung $= n / a$. Hat man diese Gröfse für Belastungen von 5 : 5 oder 10 : 10 g bestimmt und konstruiert eine Kurve aus den Belastungen als Abscissen, den entsprechenden Empfindlichkeitsgröfsen als Ordinaten, so wird man mit Hilfe jener Kurve für jede annähernd richtige Wägung leicht die nötige Gewichtskorrektion feststellen können.

Über relative und absolute Wägung.

Meist handelt es sich bei chemischen Wägungen nur um Feststellung von Gewichtsverhältnissen, nicht aber von absoluten Gewichten. Ist jenes der Fall, so kann eine etwaige Ungleicharmigkeit der Wage vernachlässigt werden, wenn Last, bez. Gewichte stets auf dieselbe Schale gesetzt werden.

Soll dagegen das absolute Gewicht bestimmt werden, so ist die Kenntnis des Längenverhältnisses der Wagearme erwünscht. Man findet dasselbe nach der Methode der Doppelwägung.

Eine links aufgelegte Last q erfordere in der Gleichgewichtslage das rechts aufgelegte Gewicht p; dieselbe Last q, wenn rechts aufgelegt, das links aufgelegte Gewicht p_1, dann ergiebt sich, wenn die Länge des linken und rechten Wagearmes mit l und r bezeichnet werden, aus den einfachen Hebelgleichungen:

$$q\,l = p\,r \text{ und } p_1\,l = q\,r;\ \frac{r}{l} = \sqrt{\frac{p_1}{p}}.$$

Mit diesem aus einer Doppelwägung zu berechnenden Längenverhältnis des rechten und linken Wagearmes, ist ein r e c h t s aufgelegtes Gewicht zu multiplizieren, um zu dem absoluten Gewicht zu gelangen.

Das absolute Gewicht läſst sich aber auch ohne Kenntnis von r/l durch einfache Doppelwägung bestimmen.

Die Division der Gleichungen $q\,l = p\,r$ und $p_1\,l = q\,r$ ineinander ergiebt $q = \sqrt{p\,p_1}$, oder vereinfacht $= \frac{1}{2}(p + p_1)$[1]), d. h. das wahre Gewicht der Last q ist gleich dem arithmetischen Mittel der bei einer Doppelwägung rechts und links aufgelegten Gewichtsstücke.

Auch die Tarirmethode ist anwendbar. Die betreffende Last q wird mit Hilfe eines zweiten Gewichtssatzes oder einer sonstigen Belastung ins Gleichgewicht gebracht, und alsdann werden an Stelle von q so viel Gewichtsstücke aufgesetzt, daſs die Wage wieder einsteht.

Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum.

Diese Korrektion erfolgt bei Verwendung von Messinggewichten (Dichte = 8,4) nach der Formel:

$$P = p\left[1 + 0{,}0012\left(\frac{1}{d} - 0{,}12\right)\right].$$[2])

Hier bezeichnet P das Gewicht der Substanz im leeren Raum, p das scheinbare Gewicht bei der Wägung in der Luft und d die Dichte des zu wägenden Körpers.

Der durch Vernachlässigung dieser Reduktion auf den leeren Raum bewirkte Fehler ist um so gröſser, je gröſser der Unterschied der spezifischen Gewichte des zu wägenden Körpers und der Gewichtsstücke ist. Auch bei relativen Wägungen in der chemischen Analyse, bei denen es nicht auf das absolute Gewicht ankommt, sollte jene Reduktion nicht so oft vernachlässigt werden, wie dies geschieht.

Prüfung eines Gewichtssatzes und Herstellung einer Korrektionstabelle.

Es seien die gröſseren Gewichtsstücke bezeichnet mit: 50′, 20′, 10′, 10″, 5′, 2′, 1′, 1″, 1‴, und es werde angenommen, die Wage sei ungleicharmig.

In diesem Falle werden nach der Methode der Doppelwägung die Gewichtsstücke untereinander äquilibriert. Es sei in diesem Falle

Links		Rechts
50′	entspr.	20′ + 10′ + 10″ + . . . a mg
20′ + 10′ + 10″ + ... + b mg	entspr.	50′

[1]) Beweis siehe Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, 35, 1892.

[2]) Die Ableitung vgl. Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, 36, 1892; ferner Landolt-Börnstein, S. 4, 1883, Tabellen zur Ersparnis der Rechnung.

Dann ist nach S. 4

$$50' = 20' + 10' + 10'' + \ldots \tfrac{1}{2}(a+b) \text{ mg.}$$

Ebenso wird erhalten

$$20' = 10' + 10'' + \tfrac{1}{2}(c+d);$$
$$10'' = 10' + \tfrac{1}{2}(e+f) \text{ etc. etc.}$$

Setzt man zur Abkürzung für die Korrektionswerte $\frac{1}{2}(a+b)$, $\frac{1}{2}(c+d)$, $\frac{1}{2}(e+f)\ldots$, α, β, $\gamma\ldots$, so lauten die Gleichungen:

$$\begin{aligned}
50' &= 20' + 10' + 10'' + \ldots \alpha \\
20' &= 10' + 10'' \qquad + \ldots \beta \\
10'' &= 10' \qquad\qquad + \ldots \gamma \\
5' + 2' + 1' + 1'' + 1''' &= 10' \qquad\qquad + \ldots \delta,
\end{aligned}$$

indem α, β, γ, δ positiv oder negativ sein können.

Drückt man alle Gewichte durch das $10'$ g Stück aus, so wird:

$$\begin{aligned}
50' &= 5.10' + \alpha + \beta + 2\gamma + \delta \\
20' &= 2.10' + \beta + \gamma \\
10'' &= 1.10' + \gamma \\
10' &= 1.10' \\
5' + 2' + 1' + 1'' + 1''' &= 1.10' + \delta, \quad \text{summiert}
\end{aligned}$$

$$S = 50' + 20' + 10' + 10'' + 5' + 2' + 1' + 1'' + 1''' = 10.10' + (\alpha + 2\beta + 4\gamma + 2\delta).$$

Soll die Korrektionstabelle auf richtiges Grammgewicht bezogen werden, so mufs eines der Gewichtsstücke oder deren Summe mit einem Normalgewicht verglichen werden; für die meisten Zwecke der Chemie (Analyse, Spez. Gewichtsberechnung etc.) ist dieses aber nicht notwendig.

Hier nimmt man, damit die Korrektionen der einzelnen Gewichtsstücke möglichst klein werden, zweckmäfsig an, dafs die Summe S der gröfseren Gewichtsstücke richtig sei, dann ist $S = 10.10' + (\alpha + 2\beta + 4\gamma + 2\delta) = 100$ g.

Es sei $\frac{1}{10}(\alpha + 2\beta + 4\gamma + 2\delta) = \sigma$, dann wird:

$$\begin{aligned}
10' &= 10 \text{ g} - \sigma \\
10'' &= 10 \text{ ,,} - \sigma + \gamma \\
5' + 2' + 1' + 1'' + 1''' &= 10 \text{ ,,} - \sigma + \delta \\
20' &= 20 \text{ ,,} - 2\sigma + \beta + \gamma \\
50' &= 50 \text{ ,,} - 5\sigma + \alpha + \beta + 2\gamma + \delta.
\end{aligned}$$

In ganz entsprechender Weise werden die fünf Gewichtsstücke 5′, 2′, 1′, 1″, 1‴ miteinander verglichen, und ebenso die kleineren Gewichtsstücke, doch genügt für die letzteren auch bei Ungleicharmigkeit der Wage eine einzige Wägung.

Ist die Wage gleicharmig, so ist für sämtliche Gewichtsstücke nur eine Wägung erforderlich.

II. Die Dichte (spezifisches Gewicht).

Allgemeines.

Die Dichte eines Stoffes ist die Masse der mit dem Stoffe erfüllten Volumeneinheit; da bei festen und flüssigen Stoffen die Masse von 1 ccm Wasser bei 4° als Volumeneinheit angesehen wird, so kann auch hier die Dichte definiert werden als das Verhältnis der Masse eines Stoffes zu der Masse eines gleichen Volumens Wassers von 4°.

Das spezifische Gewicht ist das Gewicht der mit der Substanz erfüllten Volumeneinheit. Da das Verhältnis der Gewichte bei der Wägung im leeren Raume gleich dem Verhältnis der Massen ist, so sind die Zahlenwerte von Dichte und spezifischem Gewicht gleich grofs.

Bei Gasen spricht man meist von ihrer Dichte (Dampfdichte). Die Dichte ist hier das Verhältnis der in der Volumeneinheit bei gleichem Druck und Temperatur gemessenen Massen (bez. Gewichte) eines Gases und eines Normalgases. Als Normalgas wird meist die trockene atmosphärische Luft gewählt.

Unter spezifischem Volumen versteht man den reciproken Wert des spezifischen Gewichts, — das Volumen der Massen oder Gewichtseinheit.

Atom- bez. Molekularvolumen ist das Volumen, welches das der Atom- bez. Molekulargewicht entsprechende Gewicht eines Stoffes einnimmt.

Bezeichnet p ein gegebenes Gewicht in Grammen, ist v das entsprechende Volumen in Kubikcentimetern, ist ferner $d = s$ die Dichte bez. das spezifische Gewicht, φ das spezifische Volumen, a und m das Atom bez. Molekulargewicht, v_a und v_m das Atom- bez. Molekularvolumen, dann führen obige Definitionen zu den Gleichungen:

$$d = s = \frac{p}{v}; \quad \varphi = \frac{1}{d} = \frac{v}{p}; \quad v_a = a\varphi = \frac{a}{d} \text{ und } v_m = \frac{m}{d}.$$

I. Die Dichte fester Körper.

a) Das Pyknometer.

Prinzip und Berechnung.

Man verwendet eines der in Fig. 1 oder Fig. 2 auf S. 8 und 9 dargestellten Pyknometer.

Das Pyknometer wird 1) mit Luft, 2) mit Wasser, 3) mit Wasser plus dem zu untersuchenden Körper gefüllt, gewogen.

Ist die Gewichtsmenge der angewandten Substanz p_s, das (scheinbare) Gewicht des im Pyknometer enthaltenen Wassers von der Temperatur t, p_w [(Pyknometer + Wasser) — (Pyknometer + Luft)], und ist p_{ws} das Gewicht des bei derselben Wägung im Pyknometer enthaltenen Wassers + Substanz [(Pyknometer + Wasser + Substanz) — (Pyknometer + Luft)] so ist das (unkorrigierte) spezifische Gewicht

$$= \frac{p_s}{p_s + p_w - p_{ws}}$$

und das auf Wasser von 4° sowie den leeren Raum reduzierte spezifische Gewicht

$$s = \frac{p_s}{p_s + p_w - p_{ws}} (Q - \lambda) + \lambda$$ [1].

Q bezeichnet das spezifische Gewicht des Wassers bei der Beobachtungstemperatur t[2]), und $\lambda = 0{,}0012$ ist die mittlere Dichte der atmosphärischen Luft bezogen auf Wasser von 4°.

Werden die beiden Wägungen mit Wasser und andererseits mit Wasser plus Substanz nicht bei gleicher Temperatur ausgeführt, so ist wegen der Ausdehnung des Wassers und des Glases eine Korrektion anzubringen. Die Berechnung erfolgt alsdann nach der Formel:

$$s = \frac{p_s (Q - \lambda)}{p_s + p_w - p_{ws} + p_w [Q - Q_w + 3\beta (t - t_w)]} + \lambda.$$ [3])

t und Q bezeichnen Temperatur und spezifisches Gewicht des Wassers bei der Wägung mit Wasser plus Substanz, t_w und Q_w sind die entsprechenden Werte bei der Wägung mit Wasser allein, 3β ist der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases,

---

[1]) Die Ableitung vgl. Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, 47, 1892.
[2]) Landolt-Börnstein, Tabellen S. 33—35, 1883.
[3]) Die Ableitung vgl. Kohlrausch, Prakt. Phys. VII., 49, 1892; siehe auch Graham-Otto, III. 1. Abt. S. 371.

welcher angenähert = 0,000025 (für Jenaer Glas = 0,0000237) gesetzt werden kann.[1])

Bei in Wasser löslichen Stoffen wird eine geeignete andere Flüssigkeit angewandt (Alkohol, Benzol, Petroleum, Terpentinöl etc). Obige Ausdrücke sind in diesem Falle mit dem spezifischen Gewichte der betreffenden Flüssigkeit zu multiplizieren.

Ausführung der Beobachtungen.

Das Pyknometer Fig. 1 besteht aus dem Glasgefäfs A, auf welches der in eine Kapillarröhre auslaufende Glasstöpsel b aufgeschliffen ist. Nach der Füllung dieses Pyknometers mit Flüssigkeit ist der Stöpsel so aufzusetzen, dafs, unter Vermeidung von Luftblasen im Innern des Gefäfses, die Flüssigkeit die Röhre vollständig oder bis zu einer Marke erfüllt.

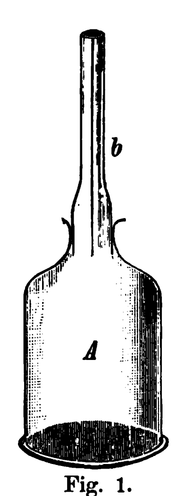
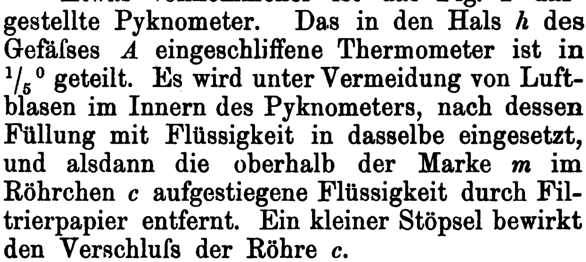
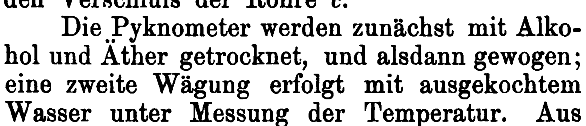


Fig. 1.


Etwas vollkommener ist das Fig. 2 dargestellte Pyknometer. Das in den Hals h des Gefäfses A eingeschliffene Thermometer ist in $^1/_5{}^0$ geteilt. Es wird unter Vermeidung von Luftblasen im Innern des Pyknometers, nach dessen Füllung mit Flüssigkeit in dasselbe eingesetzt, und alsdann die oberhalb der Marke m im Röhrchen c aufgestiegene Flüssigkeit durch Filtrierpapier entfernt. Ein kleiner Stöpsel bewirkt den Verschlufs der Röhre c.


Die Pyknometer werden zunächst mit Alkohol und Äther getrocknet, und alsdann gewogen; eine zweite Wägung erfolgt mit ausgekochtem Wasser unter Messung der Temperatur. Aus beiden Wägungen berechnet sich das scheinbare Gewicht des Wassers p_w. Endlich wägt man in- oder aufserhalb des Pyknometers die betreffende Substanz, deren Gewicht mit p_s bezeichnet wurde, und bestimmt dann den Wert p_{ws} durch Wägung des mit Substanz und Wasser gefüllten Pyknometers. Die Pyknometer können vorher in ein Wasserbad von konstanter Temperatur eingesetzt werden, wenn man die Beobachtung nicht bei Zimmertemperatur ausführen will. Das Abtrocknen der Pykometer nach Einsetzen des Stöpsels oder Thermometers ist vorsichtig mittelst Filtrierpapier und seidenem Tuche vorzunehmen; eine Erwärmung muss hierbei vermieden werden. War die Substanz, deren spezifisches Ge-

---

[1]) Die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten vgl. S. 69.

wicht bestimmt werden soll, zu leicht, so wird ihr Untersinken veranlaſst, indem man dieselbe in eine Glas-, Metall- oder Drahtnetzhülse einfügt, welche bei allen Wägungen im Pyknometer bleibt.

Die pyknometrische Methode führt bei festen Stoffen meist zu weit weniger genauen Ergebnissen, als bei Flüssigkeiten. Grössere Fehler können bei pulverförmigen Substanzen durch die Adsorption von Luft an der Oberfläche veranlaſst werden, bei Krystallen oder Mineralien durch die Einschlüsse von Luft oder Mutterlauge oder sonstige Inhomogenität.

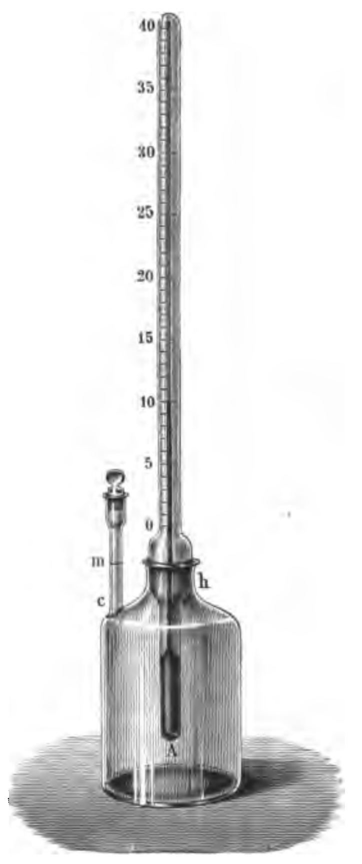


Fig. 2.

Auf die Auswahl der Substanz ist daher groſse Sorgfalt zu verwenden, eine vorherige mikroskopische Prüfung ist zuweilen wünschenswert. Durch Schütteln oder wiederholtes Eintauchen der Substanz oder auch Benetzen mit dem Pinsel entfernt man die anhaftende Luft.

Bei Untersuchung pulverförmiger Substanzen wird das gefüllte Pyknometer unter eine Luftpumpe gesetzt, und die Luft so weit ausgepumpt, daſs keine Bläschen mehr in der Flüssigkeit emporsteigen. Noch sicherer verfährt man, wenn die Substanz gleichzeitig unter der Luftpumpe zum Kochen erhitzt wird. Man bedient sich zu diesem Zweck der von Petersen (Zeitschr. physik. Chem. 8, 602, 1890) beschriebenen einfachen Vorrichtungen. Ist man der Homogenität eines Krystalls nicht sicher, so empfiehlt es sich, denselben zum Zwecke der pyknometrischen Untersuchung stets fein zu pulverisieren.

Die Entfernung von eingeschlossener Luft oder Mutterlauge durch Erwärmung ist nicht empfehlenswert, da die Dichte hierbei häufig eine Aenderung erleidet.

b) Die Krystallschwebemethode.

Diese Methode[1]) ermöglicht in vielen Fällen bei Krystalluntersuchungen eine gröſsere Genauigkeit als die pyknometrische Methode, und erfordert wesentlich geringere Substanzmengen zu ihrer Ausführung.

Wegen der S. 9 angeführten Gründe ist die pyknometrische Methode auch bei scheinbar völlig homogenen, gut ausgebildeten Krystallen zuweilen mit solchen Fehlern verknüpft, daſs die Bestimmungen der spezifischen Gewichte Abweichungen von mehreren Einheiten der zweiten, ja selbst ersten Dezimale ergeben haben.

Eine mikroskopische Trennung der Krystalle würde meist zu zeitraubend sein.

Dagegen werden homogene, einschluſsfreie Krystallfragmente leicht nach folgender Methode erhalten:

Ein kleiner Scheidetrichter wird zur Hälfte mit einer Flüssigkeit von besonders hohem spez. Gewicht gefüllt; am geeignetsten erweist sich für die meisten krystallisierten Stoffe das Methylenjodid (spez. Gew. = 3,3). Angenommen, das spez. Gewicht der zu untersuchenden krystallisierten Substanz sei geringer als 3,3, so werden die Krystalle, welche in gröſserer Anzahl in den Scheidetrichter eingethan werden, zunächst auf der Flüssigkeit schwimmen. Läſst man jetzt allmählich eine spezifisch leichte Flüssigkeit, zweckmäſsig Benzol, zutröpfeln, so wird schlieſslich ein Punkt eintreten, wo das spezifische Gewicht des Flüssigkeitsgemisches gleich oder leichter wird, als dasjenige der Krystalle. Die Krystalle fangen an, in der Flüssigkeit unterzusinken. Es werden nun diejenigen Krystalle zuerst sinken, welche keine oder die geringsten Einschlüsse von Luft oder Mutterlauge enthalten.

Wenn man diese zuerst gesunkenen Krystalle unter dem Mikroskop betrachtet, so werden darunter meist einige oft nur sehr kleine Krystallfragmente entdeckt, welche sich als so rein und homogen erweisen, daſs dieselben der weiteren Untersuchung unterzogen werden können.

Diese Untersuchung erfolgt nun in folgender Weise nach dem soeben entwickelten Prinzip:

Der Scheidetrichter wird wiederum mit Methylenjodid gefüllt, und eines jener reinsten Krystallfragmente auf die Oberfläche der Flüssigkeit gebracht. Man fügt dann so lange Benzol zu,

---

[1]) **Retgers** Zeitschr. physik. Chem. 3, S. 289 u. 298, 1889, u. 9, S. 328, 1893.

bis der Krystall gerade inmitten der Flüssigkeit schwebt; alsdann ist das spezifische Gewicht des Flüssigkeitsgemisches gleich demjenigen des Krystalls. Wenn man nun ein kleines Pyknometer Fig. 2 S. 9 unter den Scheidetrichter setzt, und dasselbe wegen der sonst eintretenden Konzentrationsänderungen so schnell als irgend möglich mit dem Flüssigkeitsgemisch füllt, so ist das spezifische Gewicht desselben gleich dem spezifischen Gewicht der krystallisierten Substanz.

Da es schwierig ist, den Punkt zu treffen, wo der Krystall genau inmitten der Flüssigkeit schwebt, so richtet man besser den Versuch so ein, dafs 1) der Krystall ganz langsam sinkt, 2) ganz langsam steigt, 3) nahezu schwebt. Die so erhaltenen drei Zahlen müssen bis auf eine Einheit der dritten Dezimale des spezifischen Gewichts übereinstimmende Werte ergeben. Man vermeide beim Abtrocknen des Pyknometers die Erwärmung, da 1^{0} Temperaturdifferenz das spezifische Gewicht des Jodmethylens um etwa 0,002^{0} ändert. Auch ist die Beobachtungstemperatur stets anzugeben.

Ist der zu untersuchende Körper schwerer als Methylenjodid, so wird derselbe durch Verbindung mit einer Glas- oder Platinhülle zum anfänglichen Schwimmen gebracht.[1])

Die Methode ist jedoch in diesem Falle weniger empfehlenswert.

Das etwas kostspielige Methylenjodid (100 g = 10 Mark) wird von Benzol durch einfaches Abdampfen oder Fraktionieren getrennt; die Krystalle werden von Methylenjodid durch Abspülen mit Benzol bis zur verschwindenden Rotfärbung gereinigt.

Als Versuchssubstanz für diese oder die pyknometrische Methode diene beisp. Kaliumsufat oder Natriumchlorid, dessen spezifische Gewichte von R e t g e r s zu 2,666 (bei 20^{0}), bez. 2,167 (bei 17^{0}) festgestellt wurden.

Für die Angabe der spezifischen Gewichte fester Körper genügt deren Feststellung bis auf drei oder höchstens vier Dezimalen; die vierte Dezimale wird stets fehlerhaft sein.

Bei der Untersuchung von Mineralien ist gleichfalls die Schwebemethode anwendbar; es findet hier, wie auch bei in Wasser unlöslichen künstlichen Krystallen, die T h o u l e t'sche Lösung Anwendung, d. i. eine wässerige Lösung von Kaliumquecksilberjodid, in welcher die Mineralfragmente etc. durch Verdünnung der Lösung mit Wasser bei gutem Umrühren zum Schweben gebracht werden (G o l d s c h m i d t, Neues Jahrb. für

---

[1]) R e t g e r s Zeitschr. physik. Chem. 4, S. 189 u. f., 1889.

Mineral., Beil. Bd. 1, S. 179, auch Rosenbusch, Mikrosk. Physiogr. d. Mineralien, § 231, 1892 und Retgers Zeitschrift physik. Chem. 4, S. 189, 1889).

Von sonstigen Methoden der spezifischen Gewichtsbestimmung fester Körper siehe die Anwendung der hydrostatischen Wage (Retgers Zeitschr. physik. Chem. 3, S. 301, 1889). Die Verwendung des Volumenometers, besonders für pulverförmige Stoffe, vgl. Wiedemann und Ebert, Phys. Prakt., S. 79, 1890 und Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S. 50, 1892. Tabellen spezifischer Gewichte fester Stoffe, Landolt-Börnstein, Physik. Chem. Tab. S. 78 u. f., 1883.

2. Die Dichte der Flüssigkeiten.

a) Das Pyknometer.

Prinzip und Berechnung.

Ein geeignetes Glasgefäſs wird 1) mit Luft, 2) mit Wasser, 3) mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, gewogen.

Ist das scheinbare, d. h. das von der Wage angegebene Gewicht der in der Luft gewogenen Flüssigkeit p_s [(Pyknometer + Wasser) — (Pyknometer + Luft)]; das scheinbare Gewicht des gleichen Volumens Wasser $= p_w$ [(Pyknometer + Wasser) — (Pyknometer + Luft)], so ist das rohe spezifische Gewicht p_s/p_w und das auf Wasser von 4° und den leeren Raum reduzierte spezifische Gewicht:

$$s = \frac{p_s}{p_w}(Q - \lambda) + \lambda\text{[1]},$$

wo Q die Dichte des Wassers bei der Beobachtungstemperatur t und $\lambda = 0{,}0012$ die mittlere Dichte der Luft, bezogen auf Wasser, bezeichnet. Da Q meist sehr wenig kleiner ist als 1, so ist es für die Rechnung oft bequemer, $Q = 1 - \delta$ zu setzen und die Formel zu schreiben:

$$s = \frac{p_s}{p_w} - (\delta + \lambda)\frac{p_s}{p_w} + \lambda.$$

Wird das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit bei einer anderen Temperatur bestimmt, als derjenigen, bei welcher der

[1]) Die Ableitung Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S. 47, 1892.

Wasserinhalt ermittelt wurde, so wird das spezifische Gewicht berechnet nach der Formel:

$$s = \frac{p_s}{p_w}[1 + 3\beta(t_w - t)](Q - \lambda) + \lambda,$$

t_w und t bezeichnen die Temperaturen, bei welchen die Wägung mit Wasser, bez. der betreffenden Flüssigkeit, stattfand. $3\beta = 0{,}000025$ im Mittel ist der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases.

Soll bei den spezifischen Gewichten noch die fünfte Dezimale möglichst genau werden, so setze man für $\lambda = 0{,}00119$,

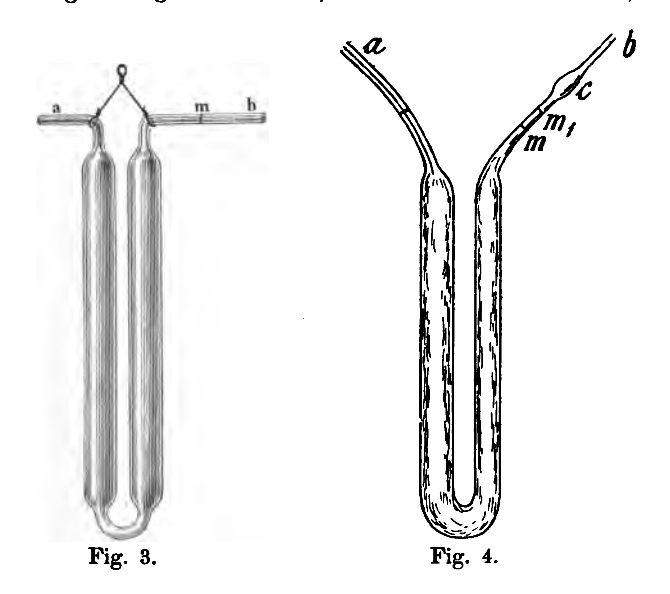


Fig. 3. Fig. 4.

bestimme den Ausdehnungskoeffizienten nach S. 69, vgl. auch die Formeln Winkelmann, Graham-Otto, III. Aufl. 1. Abt. S. 371.

Ausführung der Beobachtungen.

Abgesehen von den zähen Flüssigkeiten, bei welchen zweckmäſsig ein Pyknometer von der Form Fig. 2 S. 9 mit breiterer Röhre angewandt wird[1]), bedient man sich hier für genauere

[1]) Ein solches Pyknometer ist doch wohl den in letzter Zeit von Brühl und Scheibler angegebenen Apparaten, Ber. d. d. Chem. Ges. 24, S. 182 u. 357, 1891, vorzuziehen.

Bestimmungen am besten eines der Sprengel'schen Pyknometer, deren gebräuchlichste Formen in Fig. 3 und Fig. 5 dargestellt wurden.

In Fig. 3 ist ein U-förmig gebogenes Glasrohr abgebildet, welches oben in zwei enge horizontale Röhren verläuft, und mittelst eines Platindrahtes an die Wage gehängt werden kann. Röhre *a* ist enger als *b*; *b* ist bei *m* mit einer Marke versehen. Beide Röhren können zweckmäfsig (wie Fig. 5) durch aufgeschliffene Glashütchen verschlossen werden, damit während der Wägung eine Verdunstung verhindert wird. Das Pyknometer (Fig. 5) unterscheidet sich wesentlich nur durch das eingeschmolzene Thermometer, welches in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ Grade geteilt, sorgfältig zu justieren ist.

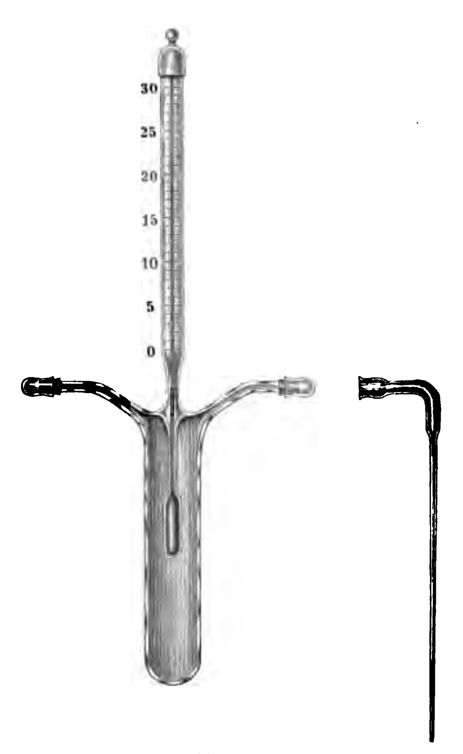


Fig. 5.

Fig. 4 stellt eine Modifikation des Pyknometers[1]) dar, welche bei Feststellung des spezifischen Gewichtes leicht verdunstender oder sich stark ausdehnender Flüssigkeiten, oder auch dann, wenn die Versuchstemperatur niedriger als Zimmertemperatur ist, den Vorzug verdient.

Die weitere Kapillarröhre *b* ist mit einer kugeligen Erweiterung *c* versehen, deren Inhalt so grofs ist, dafs derselbe auch für starke Ausdehnung der Flüssigkeit genügt.

Der Verschlufs der Röhren erfolgt durch Gummi- oder Glashütchen.

Die Pyknometer werden gewöhnlich in Gröfsen von 5 bis 20 ccm Inhalt hergestellt; stehen hinreichende Flüssigkeits-

---

[1]) Perkin, Journ. prakt. Chem. N. F. 31, S. 486, 1885.

mengen zur Verfügung, so wird man den Inhalt im Interesse der Genauigkeit möglichst grofs wählen.

Das Trocknen der Pyknometer erfolgt mit Alkohol und wasserfreiem Äther. Ihre Füllung geschieht entweder mittelst des Mundes oder einer Kautschukpipette in der in Fig. 6 angedeuteten Weise, indem an das engere Röhrchen *a* eine Glaskugel *g* mittelst eines kleinen Stöpsels befestigt wird, oder auch mit Hilfe des Knierohrs (Fig. 5), welches am weiteren Rohre *b* aufgeschliffen, in die Flüssigkeit eintaucht. Die Füllung hat so zu erfolgen, dafs alle Luftbläschen im Apparat entfernt werden.

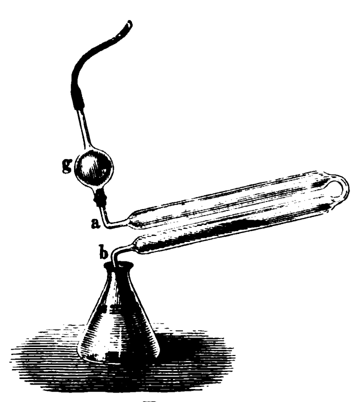


Fig. 6.

Nach vollständiger Füllung werden die Pyknometer derart in ein Wasserbad (oder einen Thermostaten S. 59) eingesetzt oder eingehängt, dafs nur die oberen Röhrchen vom Wasser frei sind, und zwar das Pyknometer (Fig. 4) so, dafs die weitere Röhre *b* vertikale Richtung hat.

Soll die vierte Dezimale des spezifischen Gewichtes noch fehlerfrei sein, so ist die Temperatur des Wasserbades bis auf etwa 0,2° konstant zu erhalten. Die Wasserbäder werden daher möglichst grofs gewählt, die in $^1/_{10}{}^0$ geteilten Thermometer, wenn erforderlich, in unmittelbarer Nähe des Pyknometers befestigt; zum vollständigen Temperaturausgleich sind 8 bis 10 Minuten notwendig.

Alsdann ist die Füllung des Pyknometers, während dasselbe sich im Wasserbade befindet, so zu regulieren, dafs die Flüssigkeit die engere Röhre *a* vollständig, die Röhre *b* bis zur Marke *m* erfüllt. War in der Röhre *b* zu viel Flüssigkeit, so nähert man dem Röhrenende der engeren Röhre *a* ein Stückchen Filtrierpapier, welches bei vorsichtiger Annäherung leicht eine genaue Einstellung bis zur Marke *m* gestattet. War zu wenig Flüssigkeit vorhanden, oder hat das Filtrierpapier zu viel Flüssigkeit fortgesogen, so nähert man jetzt der gefüllten Röhre *a* einen Glasstab, an dessen unterem Ende sich ein Tropfen der Flüssigkeit befindet. Sogleich vermehrt sich die Flüssigkeitsmenge in *b*. Nach genauer Einstellung wird zunächst durch vorsichtiges Betupfen mit Filtrierpapier und

einem seidenen Tuche von den beiden Röhren *a* und *b* die aufsen benetzende Flüssigkeit entfernt, das Glashütchen zunächst auf Röhre *a*, dann auf *b* gesetzt, und der Apparat nach Entfernung aus dem Wasserbade sorgfältig weiter abgetrocknet, aber so, dafs eine gröfsere Erwärmung mit der Hand vermieden wird. Jedenfalls darf die Flüssigkeit infolge der Wärmeausdehnung nicht in die Glashütchen treten.

Bei Pyknometer Fig. 4 wird man die Flüssigkeit nach Einstellung auf die Marke m durch Aufrichtung des Pyknometers in *a* zurücktreten lassen, so dafs die Flüssigkeit in *b* den Stand m_1 annimmt.

Das Wasser und die sonstigen Flüssigkeiten sind (soweit dies möglich ist) vor ihrer Verwendung durch Auskochen von der aufgelösten Luft zu befreien; auch das zur Herstellung von Lösungen dienende Wasser mufs, am besten nach Herstellung der Lösung, ausgekocht werden.

Die Bestimmung der spezifischen Gewichte bei höheren Temperaturen kann zweckmäfsig erfolgen nach Ramsay-L. Meyer, vgl. S. 20, oder nach der Methode von R. Schiff, vgl. S. 71.

Die Abhängigkeit der Dichte der Lösungen vom Prozentgehalt und Temperatur vgl. u. a. Gerlach, Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, Freiberg 1859, und Bremer, Zeitschr. physik. Chem. 3, S. 425, 1889. Tabellen spezifischer Gewichte von Flüssigkeiten, Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab. S. 88 u. f.; von Salzlösungen Gerlach, Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 8, S. 279, 1869; 27, S. 271, 1888 und 28, S. 466, 1889.

b) Die Mohr-Westphalsche Wage.

Man begnügt sich häufig bei den Bestimmungen der spezifischen Gewichte mit einer geringeren Genauigkeit, wünscht dagegen die Ausführung schneller vornehmen zu können, als dies nach der zeitraubenden pyknometrischen Methode möglich ist. In diesen Fällen gelangt entweder die Mohr-Westphalsche Wage oder die aräometrische Methode S. 19 zur Anwendung.

Die Mohr-Westphalsche Wage Fig. 7 besteht aus einem durch Schraube P zu verlängernden oder zu verkürzenden Stative, und einem auf einer Schneide bei H ruhenden Wagebalken. An dem einen Ende des letzteren kann ein an einem Platindraht befestigter Glaskörper mit Thermometer eingehängt werden, während am anderen Ende ein Gewicht K in Form

einer Verdickung des Wagebalkens derart angebracht ist, das dasselbe beim Aufhängen des Glaskörpers in Luft demselben, nach Einstellung der Fufsschraube des Statives *S*, das Gleichgewicht hält. Dieses Gleichgewicht wird an der genauen Gegenüberstellung der beiden Spitzen *K* und *J* erkannt. Zu-



Fig. 7.

weilen ist auch bei *J* eine vertikal gestellte Skala angebracht, auf dessen mittelsten Teilstrich *K* einzustellen ist.

Der Wagebalken ist vom Aufhängepunkt des Thermometers bis zum Unterstützungspunkt in 10 gleiche Teile geteilt, ebenso sind der Wage in Gestalt von Reitern drei (oft auch vier) verschiedene Gewichtsgröfsen $A_1 = A$, *B* und *C* beigegeben, welche im Gewichtsverhältnis 1 : 10 : 100 stehen.

Wenn man nach der genauen Einstellung der Wage in Luft den Glaskörper nacheinander in Wasser und einer beliebigen Flüssigkeit einsenkt, so wird beidemal ein gleiches

Volumen Wasser und Flüssigkeit verdrängt werden; das Gleichgewicht wird gestört, und es wird zur Wiederherstellung desselben die Wage mit soviel Gewichten beschwert werden müssen, dass dieselben gleich sind den Gewichten der verdrängten Flüssigkeitsmassen. Das Verhältnis der betreffenden Gewichte für Flüssigkeit und Wasser entspricht dann ohne weiteres dem rohen spezifischen Gewichte der Flüssigkeit, mit welchem man sich bei dieser Methode begnügt.

Die Gewichte $A_1 = A$ sind von solcher Gröſse, daſs dieselben, am Ende des Wagebalkens eingehängt, genau gleich sind dem Gewicht der bei 15° verdrängten Wassermasse. Wenn also nach Einstellung in Luft, der Glaskörper in Wasser von 15° eingetaucht wird, so sollen beim Einhängen von A_1 am Ende des Wagebalkens die Spitzen sich wieder genau gegenüberstehen.

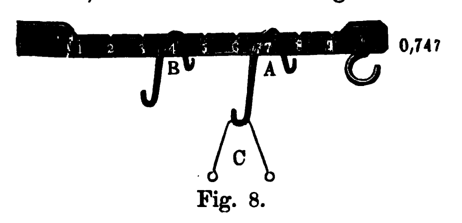


Fig. 8.

Setzt man daher dieses Gewicht $A_1 = A = 1$, so werden die Gewichtsstücke B und C in demselben Punkte an die Wage gehängt $= 0{,}1$ bez. $0{,}01$ wiegen, und nach dem bekannten Hebelgesetz wird jedes dieser Gewichtsstücke in Teilstriche 9, 8, 7 .... auf die Wage gesetzt dem 9ten, 8ten, 7ten .... Teil jenes ursprünglichen Gewichts gleichkommen.

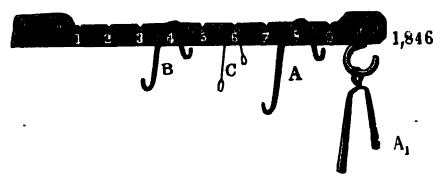


Fig. 9.

Wird daher der Glaskörper nach der Einstellung in Luft und Wasser von 15° in die zu untersuchende Flüssigkeit eingesenkt, so ist nur der Ort zu bestimmen, auf welchen die Gewichte zur Herstellung des Gleichgewichts gesetzt werden müssen, und man erhält so ohne weiteres das spezifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit. Der Ort von A liefert die erste, von B die zweite und von C die dritte Dezimale des spezifischen Gewichts. A_1 wird nur benutzt, wenn das spezifische Gewicht der Flüssigkeit gröſser als 1 ist. Beispielsweise bezeichnet die Stellung des Reiter in Fig. 8 und Fig. 9 die spezifischen Gewichte 0,747 bez. 1,846.

Die besseren Instrumente gestatten auch noch die vierte Dezimale mit einer Genauigkeit bis auf etwa 2 Einheiten zu bestimmen. Die Voraussetzung für diesen Annäherungsgrad bildet jedoch die sorgfältige Konstruktion der Wage. Die Entfernung

der Teilstriche des Wagebalkens mufs gleich grofs sein, die Gewichte sollen genau in dem angegebenen Verhältnisse stehen. Die Einstellung in Luft und Wasser darf nie unterlassen werden. Sollte die genaue Einstellung bei Wasser durch Einhängen von A_1 in Teilstrich 10 des Wagebalkens nicht erfolgen, so ist mit Hilfe der übrigen Gewichte das Gleichgewicht herzustellen.

Gesetzt, an Stelle von 1 sei das Gewicht 0,992 aufzusetzen, so wären sämtliche Angaben der Wage fehlerhaft, und durch 0,992 zu dividieren. Zu beachten ist auch noch, dafs durch Ansetzen von Rost oder Schmutz an der Schneide die Wage zuweilen unempfindlich wird; man erkennt dies durch wiederholte Einstellung der Spitzen nach Berührung des Wagebalkens mit der Hand; das Gleichgewicht mufs dann erhalten bleiben.[1])

c) Das Aräometer.

Die Aräometer bestehen aus den bekannten, meist mit Quecksilber beschwerten Glasspindeln, welche bei genaueren Instrumenten mit Thermometer versehen, bis zu einer bestimmten Marke des oberen Ansatzstils in die Flüssigkeiten eintauchen.

Dasselbe Instrument wird je nach dem spezifischen Ge-Gewichte der Flüssigkeit einen verschiedenen Stand in derselben einnehmen.

Wurde das Aräometer durch Einsenken in Flüssigkeiten von bekanntem spezifischen Gewicht geaicht, und mit einer empirischen Skala versehen, welche die spezifischen Gewichte anzeigt, so kann das Instrument für Flüssigkeiten von unbekannter Dichte ohne weiteres benutzt werden. Soll die Bestimmung einigermafsen genau werden, so ist der Temperaturkorrektion Rechnung zu tragen; auch sind parallaktische Fehler bei der Ablesung zu vermeiden.

Zuweilen dienen die Apparate zur Bestimmung des Prozentgehaltes gewisser Lösungen oder Mischungen und heifsen dann Alkoholometer, Saccharimeter etc. Die Skalen geben in diesen Fällen direkt die Prozente an Alkohol, Zucker etc. an.

Die aräometrische Methode ist bei Anwendung geeigneter Instrumente einer Genauigkeit fähig, welche der pyknometrischen nur wenig nachsteht.

Es wurde neuerdings gezeigt, dafs der bisher vernach-

---

[1]) Nach einer soeben von F. Kohlrausch und Hallwachs veröffentlichten Mitteilung (Nachrichten Ges. Wiss., Göttingen, S. 350, 1893) ist die Methode der hydrostatischen Wägung einer aufserordentlichen Genauigkeit fähig. Selbst die 6te Dezimale des spezifischen Gewichts ist noch einigermafsen genau zu bestimmen. Siehe das nähere loc. cit.

lässigte Einfluſs der an der Berührungsstelle von Flüssigkeitsoberfläche und Spindel wirksamen Oberflächenspannung, welche für verschiedene Flüssigkeiten sehr verschieden sein kann, Fehler von 2 bis 4 Einheiten der dritten Dezimale zur Folge haben muſste. Ein und dasselbe Aräometer ist daher nicht, wie bisher angenommen wurde, für Flüssigkeiten von sehr verschiedener Oberflächenspannung, sondern nur für eine einzige Flüssigkeit, oder bei Anwendung von Korrektionstabellen für eine Gruppe von Flüssigkeiten mit annähernd gleicher oder nicht sehr verschiedener Oberflächenspannung brauchbar. Solche für bestimmte Flüssigkeiten von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geaichte Aräometer sind, mit den erforderlichen Tabellen versehen, gegenwärtig im Handel zu beziehen, und sollen eine Genauigkeit bis auf einige Einheiten der 5. Dezimale des spezifischen Gewichts zulassen. [1])

d) Bestimmung des spezifischen Gewichts bei höheren Temperaturen sowie des Molekularvolumens von Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten.

Methode von Ramsay-Lothar Meyer. [2])

Prinzip und Berechnung.

Spezifisches Gewicht und Molekularvolumen einer Flüssigkeit beim Siedepunkt werden nach dieser Methode bestimmt, indem ein mit der Flüssigkeit angefülltes Pyknometer (Fig. 10) in einem Kochkolben im eigenen Dampfe der betreffenden Flüssigkeit auf die Siedetemperatur erhitzt wird.

Fig. 10.

Da das Volumen des Pyknometers sich mit der Temperatur ändert, so muſs der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases 3β bekannt sein. Wird das Pyknometer aus Jenaer Normalglas (Nr. 14) hergestellt, so ist 3β nach Weidmann [3]) = 0,0000237 zu setzen. Die Bestimmung von 3β kann zur Kontrolle in folgender Weise geschehen (vgl. auch S. 69).

Das Pyknometer ist zunächst mit Luft und sodann mit ausgekochtem Wasser bei zwei weit auseinander

[1]) Fock, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 296, 1888 und Weinstein, ibid. 7, S. 79, 1891; ferner Metronom. Beiträge über die Bestimmung von Aräometern 1890 bei J. Springer, dazu Nr. 6 Kapillaritätsuntersuchungen.

[2]) Neubeck, Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 651, 1887 und Feitler, ibid. 4, S. 66, 1889.

[3]) Weidmann, Inaug.-Dissert. Jena 1886.

liegenden Temperaturen t und t_1, etwa bei Zimmertemperatur und dem Siedepunkt des Wassers zu wägen. Dann ist nach S. 6.

$$v_t = \frac{p_t}{s_t} \quad \text{und} \quad {}_{t_1} = \frac{p_{t_1}}{s_{t_1}},$$

wenn v, p, und s die Volumina, Gewichte und spezifischen Gewichte des Wassers bei den betreffenden Temperaturen bezeichnen; es ist also:

$$v_{t_1} - v_t = \frac{p_{t_1}}{s_{t_1}} - \frac{p_t}{s_t} \quad \text{und} \quad 3\beta = \frac{v_{t_1} - v_t}{t_1 - t} = \frac{\frac{p_{t_1}}{s_{t_1}} - \frac{p_t}{s_t}}{t_1 - t}.$$

Die spezifischen Gewichte des Wassers für die verschiedenen Temperaturen siehe Landolt-Börnstein's Tabellen S. 34 bis 36, 1883.

Ist 3β bekannt, so berechnet sich das Volumen für eine beliebige zwischen t und t_1 liegende Siedetemperatur ϑ

$$v_\vartheta = v_t + 3\beta(\vartheta - t) = \frac{p_t}{s_t} + 3\beta(\vartheta - t)$$

p_t ist das Gewicht, s_t das spezifische Gewicht des bei t^0 im Pyknometer enthaltenen Wassers. Bei Ausführung einer gröſseren Anzahl von Bestimmungen berechnet man zweckmäſsig von 1^0 zu 1^0 nach obiger Formel für die verschiedenen zwischen t und t_1 liegenden Temperaturen die zugehörigen Volumina.

Wird alsdann mit ϑ die Siedetemperatur des zu untersuchenden Körpers bezeichnet, so ist das spezifische Gewicht $s_\vartheta = p_\vartheta / v_\vartheta$, wo p_ϑ das Gewicht der Flüssigkeit bei der Siedetemperatur [(Pyknometer + Flüssigkeit) — (Pyknometer + Luft)] und v_ϑ des nach obiger Formel zu berechnende Volumen des Pyknometers bei der Temperatur ϑ bedeutet. Das Molekularvolumen v_m ist alsdann $= m / s_\vartheta$ wenn m das Molekulargewicht bezeichnet. Die Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum kann hier unterbleiben. Die Molekulargewichte siehe Tabelle S. 222.

Apparat und Ausführung der Methode.

Das Pyknometer von etwa 2,5 ccm Inhalt (Fig. 10) besteht aus dünnwandigem Glase (Jenaer Normalglas Nr. 14).

Ein weiterer geschlossener cylindrischer Teil ist verbunden mit einer etwas längeren ziemlich engen Kapillarröhre mit umgebogener Spitze.

Die Füllung dieses Pyknometers mit — ausgekochter — Flüssigkeit kann mit Hilfe der Vorrichtung (Fig. 11) geschehen.

Ein durch Kautschukstopfen verschlossener weiterer Tubus ist durch ein seitliches Ansatzrohr mittelst zweier Hähne verbunden mit Pumpe und äufserer Luft, welche letztere vor dem Eintritt in den Tubus ein Chlorcalciumrohr passieren kann.

Der Boden des Tubus ist mit Flüssigkeit gefüllt, und das Pyknometer wird mittelst eines im Kautschukstopfen luftdicht befestigten Drahtes so in den Tubus eingesenkt, dafs die Spitze der Kapillare unter die Flüssigkeit taucht. Durch wiederholtes Öffnen und Schliefsen der Pumpe und Eintretenlassen von Luft gelingt es alsdann leicht, das Gefäfs mit der Flüssigkeit bis auf eine kleine Luftblase zu füllen, die beim nachherigen Erwärmen verschwindet. Gleichzeitiges Erwärmen der Flüssigkeit und des Apparates beschleunigt die Füllung.

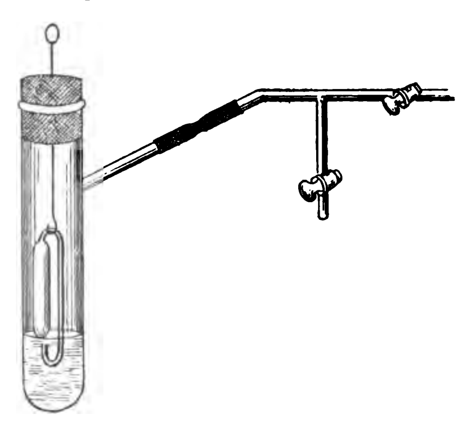


Fig. 11.

Die nachherige Entleerung des Pyknometers erfolgt in demselben Apparate in der Weise, dafs das Pyknometer mit der Spitze nach oben aufgehängt und abwechselnd die beiden Hähne geöffnet und geschlossen werden. Das Trocknen mittelst Alkohols und wasserfreien Äthers geschieht in entsprechender Weise.

Das annähernd gefüllte Gefäfs wird nunmehr in den Fig. 12 gezeichneten Kochkolben [1]) mittelst im Stopfen *k* luftdicht befestigten Nickeldrahtes γ eingehängt.

Dieser etwas weite Kochkolben, in welchem man die das Pyknometer erfüllende Flüssigkeit sieden läfst, ist bei *a* mit einem Rückflufskühler verbunden, welcher wiederum mit einem Städel-Hahn'schen oder sonstigen Druckregulator (vgl. S. 88 und 89) in Verbindung gesetzt werden kann. Mit Hilfe dieser Vorrichtung ist man im Stande, die Flüssigkeit unter beliebig vermehrtem oder vermindertem Druck sieden zu lassen; die Methode gestattet alsdann eine Bestimmung der spezifischen

[1]) Man kann natürlich auch die ganze Manipulation der Füllung und Entleerung des Pyknometers in diesem Kochkolben vornehmen; es ist dies aber etwas weniger bequem.

Gewichte und Molekularvolumina für die verschiedensten Drucke und Temperaturen; die Drucke können mit Hilfe des genannten Regulators bis auf etwa 2 mm genau gemessen werden.

Bezüglich des im Stopfen befestigten Thermometers α sind die Ausführungen S. 215 u. f. zu berücksichtigen.

Bei stofsenden Flüssigkeiten wird noch vorteilhaft eine Kapillarröhre β durch den Stopfen bis auf den Boden des Kolbens eingeführt, durch welche man winzige Bläschen Luft oder Kohlensäure eintreten läfst.

Das bis auf eine kleine Luftblase gefüllte Pyknometer ist nun so in den Kolben einzuhängen, dafs die Spitze der Kapillarröhre sich im Dampfraum befindet. Wird nunmehr der gewünschte Druck hergestellt, und die Flüssigkeit im Kochkolben zum Sieden gebracht, so dehnt sich die Flüssigkeit im Pyknometer aus, und tröpfelt unter Mitnahme der noch vorhandenen geringen Luftmenge aus der Kapillarröhre heraus, bis ihre vollständige Erwärmung auf die konstante Siedetemperatur stattgefunden hat.



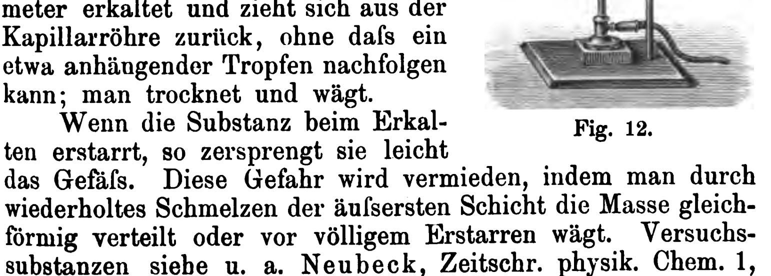


Fig. 12.

Alsdann wird das Sieden unterbrochen. Die Flüssigkeit im Pyknometer erkaltet und zieht sich aus der Kapillarröhre zurück, ohne dafs ein etwa anhängender Tropfen nachfolgen kann; man trocknet und wägt.

Wenn die Substanz beim Erkalten erstarrt, so zersprengt sie leicht das Gefäfs. Diese Gefahr wird vermieden, indem man durch wiederholtes Schmelzen der äufsersten Schicht die Masse gleichförmig verteilt oder vor völligem Erstarren wägt. Versuchssubstanzen siehe u. a. Neubeck, Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 651, 1887.

Eine zweite gleichfalls sehr empfehlenswerte von R. Schiff angegebene Methode zur Bestimmung des Molekularvolumens siehe weiter unter S. 71.

Betreffs der Literatur über das Molekularvolumen sei hingewiesen auf Ostwald, Allgemeine Chemie, II. Aufl. Bd. 1, S. 357 u. 838, 1891; neuere Literatur u. a. R. Schiff, Lieb. Ann. 220, S. 71 und 278, und Ber. d. d. chem. Ges. 14, S. 2761,

1881; Ramsay, Journ. Chem. Soc. 35, S. 463, 1879; Thorpe, ibid. 37, S. 141 und 327, 1880; Lossen und seine Schüler, Lieb. Ann. 214, S. 81; 221, S. 61; 224, S. 56; 225, S. 109; Gartenmeister Inaug.-Dissert., Königsberg 1885 und Lieb. Ann. 233, S. 249; Städel, Ber. d. d. chem. Ges. 15, S. 2559, 1882; Elsässer, Lieb. Ann. 218, S. 302, 1883; Vollmar, Ber. d. d. chem. Ges. 15, S. 2560, 1882; Horstmann, ibid. 19, S. 1579, 1886 und 20, S. 766, 1887; Bartoli, Ann. chim. phys. (6) Ser. VII, S. 394, 1886; Kopp, Mémoires sur les vol. mol. des liquides (Winter, Heidelberg 1886) und Lieb. Ann. 250, S. 1, 1889; Neubeck, Zeitschr. physik. Chem. 3, S. 649, 1889; Feitler, ibid. 4, S. 66, 1889; Lossen, 243, S. 64, und 254, S. 42, 1889; Groshans, Kosmos 1891, Ref. Zeitschr. physik. Chem. 8, S. 431, 1891.

e) Kontraktion und Dilatation.

Unter Kontraktion bez. Dilatation beim Mischen von Flüssigkeiten oder der Lösung eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit versteht man die Volumenänderung bezogen auf die Volumeneinheit des ursprünglichen Volumens.

Werden beispielsweise die Volumina v_1 und v_2 zweier Flüssigkeiten vermischt, und ist das Volumen nach der Mischung v_3, so ist die Volumenänderung der Volumeneinheit

$$c = \frac{v_1 + v_2 - v_3}{v_1 + v_2}.$$

Ist c positiv, so findet eine Kontraktion statt, ist c negativ, so erfolgt eine Dilatation. Für v_3 ist nach S. 6 $= p_3 / s_3$ zu setzen, wenn p_3 und s_3 das Gewicht bez. spezifische Gewicht der Mischung bezeichnen. p_3 ist ferner $= p_1 + p_2$ gleich der Summe der Gewichte der angewandten Flüssigkeiten, und diese wiederum ist $= v_1 s_1 + v_2 s_2$. Man erhält alsdann die Gleichung:

$$c = \frac{(v_1 + v_2) s_3 - (v_1 s_1 + v_2 s_2)}{(v_1 + v_2) s_3}.$$

Zur Bestimmung der Kontraktion bez. Dilatation ist es hiernach nur nötig, die angewandten Flüssigkeitsvolumina v_1 und v_2 abzulesen, und deren spezifische Gewichte s_1 und s_2, sowie das spezifische Gewicht der Mischung s_3 nach bekannten Methoden zu bestimmen.

Für die Lösung eines festen Körpers gilt die gleiche Formel. Über Kontraktion von Lösungen vgl. Ostwald, Allgem. Chem. II. Aufl. Bd. 1, S. 782 u. f., 1891.

3. Die Dichte der Gase (Dampfdichte).

a) Methode von Dumas.

Prinzip.

Man bestimmt zu dem gegebenen Volumen eines Gases das zugehörige Gewicht, und berechnet hieraus nach den bekannten Gasgesetzen (Boyle, Gay-Lussac) die Dampfdichte, d. h. das Gewicht der Volumeneinheit des Gases bezogen auf trockene atmosphärische Luft bei gleichen Drucken und Temperaturen.

Apparat und Ausführung.

Ein dünnwandiger Glasballon von 100 bis 300 cc Inhalt mit Ansatzrohr (Fig. 13) wird nach dem Trocknen bei *a* zu einer feinen Röhre von etwa 1 mm Durchmesser ausgezogen. Das Gewicht des trocknen Ballons sei $= p$. Man läfst unter gelindem Erwärmen des Ballons einige Gramme der zu untersuchenden Flüssigkeit in denselben eintreten, bringt den Ballon bis zur Verengung *a* in ein Wärmebad (Wasser, Öl oder Paraffin), dessen Temperatur so gewählt wird, dafs dieselbe bei Schlufs der Beobachtung wenigstens 10° über dem Siedepunkte der im Ballon enthaltenen Flüssigkeit liegt. Hat man sich überzeugt, dafs die Flüssigkeit im Ballon vollständig in Dampf verwandelt ist, wobei vorausgesetzt wurde, dafs genügende Substanz vorhanden war, um sämmtliche Luft auszutreiben, so wird mit einer kleinen Lötrohrflamme der Ballon bei *a* zugeschmolzen, nachdem unmittelbar vorher der derzeitige Barometerstand *b* und die Temperatur des Wärmebades *t* abgelesen wurde. Nach dem Erkalten wird der Ballon mitsammt dem abgeschmolzenen Glasröhrenstück gewogen, das Gewicht sei $= p_s$, indem abermals Temperatur t_1 und Barometerstand b_1 zur Zeit der Wägung abgelesen werden. Man bricht alsdann die Spitze unter ausgekochtem luftfreien Wasser ab und prüft, ob sich der Ballon vollständig mit Wasser anfüllt. Dies wird der Fall sein, sofern die Luft völlig ausgetrieben war.

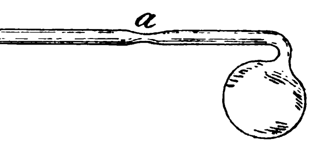


Fig. 13.

Angenommen, die Füllung wäre eine vollständige gewesen, so wird nunmehr der mit Wasser gefüllte Ballon (vermehrt um das abgeschmolzene Röhrenstück) auf einer ge-

eigneten Wage bis auf Centigramme gewogen, und die Temperatur des Wassers bestimmt; das Gewicht sei p_w, die Temperatur des Wassers wiederum t_1.

Berechnung.

Das Gewicht des leeren Ballons kann $= p$ angenommen werden, denn die Menge der durch den dünnwandigen Ballon verdrängten Luft ist bei der Wägung nahezu gleich der im Ballon vorhandenen Luft.

$p_w - p$ ist das Gewicht des Wassers von $t_1{}^0$, da das Gewicht der durch den Ballon verdrängten Luftmenge gegenüber der Wassermenge als zu unbedeutend vernachlässigt werden kann. Ist Q das spezifische Gewicht des Wassers bei t_1, [1]) so ist das Volumen v_{t_1} des Ballons

$$= \frac{p_w - p}{Q}.$$

Das Volumen bei der Temperatur des Wärmebades v_t berechnet sich aus v_{t_1} nach der Formel $v_t = v_{t_1} + 3\beta(t - t_1)$, wo 3β der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases ist, und $= 0{,}000025$ gesetzt werden kann.

Das Gewicht g der im Ballon enthaltenen Substanz in Gasform ist durch den Ausdruck $g = p_s - p + l$ gegeben, wo l das Gewicht der durch den Ballon verdrängten Luftmenge ist.

Es ergiebt sich nun aber, bei Berücksichtigung des bei der Wägung herrschenden Druckes b_1 und der Temperatur t_1

$$l = \frac{v_{t_1} b_1 \, 0{,}001\,293}{76\,(1 + \alpha t)},$$

wo v_{t_1} das Volumen des Ballons bei t_1 bezeichnet, 0,001 293 das Gewicht von 1 cc Luft bei 0° und 76 cm angiebt, und α der Ausdehnungskoeffizient der Gase $= 0{,}00366$ zu setzen ist.

Die Dampfdichte d ist dann gegeben durch die Formel:

$$d = \frac{g\, 76\,(1 + \alpha t)}{v_t b\, 0{,}001\,293},$$

und das Molekulargewicht m ist $= 28{,}9\,d$.

Häufig kommt es vor, dafs durch die Verdampfung die Luft nicht vollständig aus dem Ballon entfernt wird, was bei der nachherigen Füllung mit Wasser leicht erkannt wird. Will man den hierdurch verursachten Fehler vernachlässigen, so fülle man den Ballon vollständig, und rechne nach obiger Formel; anderenfalls tauche man den Ballon nach Abbrechen der Spitze

---

[1]) Landolt-Börnsteins Tabellen, S. 33—34, 1883.

soweit ein, dafs die innere und äufsere Oberfläche gleich hoch steht; man wäge, das Gewicht sei p_{wl}; alsdann fülle man vollständig mit Wasser; das Gewicht sei jetzt $= p_w$. Die genaue Berechnung der Dampfdichte unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen erfolgt dann nach der Formel:

$$d = \frac{(p_s - p)\frac{Q}{\lambda'} + p_{wl} - p_s}{(p_w - p)\frac{b}{b_1}\frac{1 + 0{,}00367 t_1}{1 + 0{,}00367 t}[1 + 3\beta(t - t_1)] - (p_w - p_{wl})}.$$

λ' bezeichnet die Dichte der Luft bei t_1^0 und b_1 Barometerstand.[1])

b) Methode von Gay-Lussac-A. W. Hofmann.

Prinzip.

Eine in einem Gläschen abgewogene Substanzmenge wird in ein durch Quecksilber abgesperrtes Barometerrohr eingeführt. Dieses Rohr ist umgeben von einem weiteren Glasmantel, welcher durch siedende Dämpfe auf konstante Temperatur erwärmt wird. Unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur wird das von der vergasten Substanz eingenommene Volumen abgelesen, und so aus dem für ein gegebenes Gewicht bestimmten Volumen die Dampfdichte berechnet.

Der Apparat.

Ein genau kalibriertes[2]) weites Barometerrohr *A* von mehr als 76 cm Länge (Fig. 14) ist über einer Quecksilberwanne *w* aufgestellt, und unten mittelst Korkstopfen in einem weiteren Glasmantel *B* befestigt, dessen zwei Ansatzröhren *a* und *b* die Erwärmung durch die Dämpfe einer in einem Kolben an *a* siedenden Flüssigkeit (Wasser, Anilin etc.) gestatten. Die aus *b* austretenden Dämpfe werden in einem vom kalten Wasser umgebenen Schlangenrohr kondensiert.

Die Vorrichtung zum Ablesen des Gasvolumens besteht aus dem Metallpendel *C*. Dasselbe ist mit einer Nute versehen, in welcher mittelst der Schraube *c* eine in Millimeter geteilte zweite Metallstange in vertikaler Richtung auf- und abgeschraubt werden kann. Diese zweite Stange endigt in

[1]) Die Ableitung vgl. Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, 55, ibid. Tabelle S. 406, 1892.

[2]) Über die Ausführung der Kalibrierung vgl. Wiedemann und Ebert, Phys. Prakt. I, S. 99, 1890.

einer Spitze, welche den Nullpunkt der Skala bildet, und mittelst der Schraube *c* derart auf die Quecksilberoberfläche in der Wanne *w* eingestellt wird, dafs die Spitze ihr Spiegelbild im Quecksilber eben zu berühren scheint, ohne dafs jedoch eine thatsächliche Berührung von Spitze und Quecksilber stattfindet. Die Höhe der Quecksilberkuppe im Barometerrohr wird bestimmt mit Hilfe zweier in vertikalen Metallringen befindlichen Fadenkreuze, welche mittelst der Schraube *d* in eine solche Höhe gebracht werden, dafs beim Visieren die beiden horizontalen Fäden mit der Kuppe eine gerade Linie bilden. Die Quecksilberhöhe im Barometerrohr ergiebt sich dann aus der Entfernung der Metallspitze des Ablesependels von dem durch die Stellung der Schraube *d* auf der Metallskala fixierten Punkte.

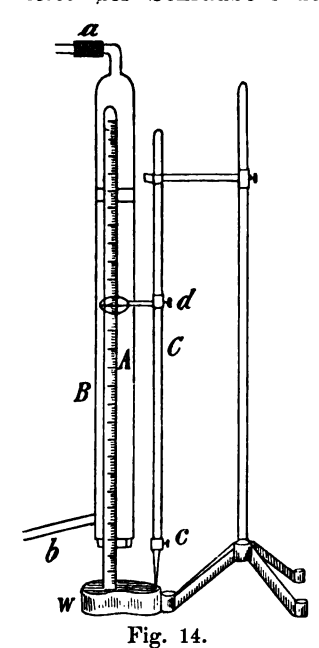
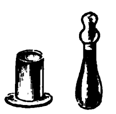


Fig. 14.

Das Abwägen der Substanzen geschieht in dem kleinen, durch Glasstöpsel verschliefsbaren Fläschchen (Fig. 15), welches in dem anbei dargestellten kleinen Gefäfse aus Metall oder Glas auf die Wage gebracht wird.

Ausführung.

Das mit Alkohol gereinigte und getrocknete Barometerrohr *A* wird mit trocknem und luftfreiem Quecksilber gefüllt, indem an der Glaswand haftende Luftblasen durch mehrmaliges Hin- und Herfliefsenlassen des Quecksilbers entfernt werden. Das so vollständig mit Quecksilber gefüllte Rohr wird unter Verschlufs mit dem Finger derart in die Wanne eingeführt, dafs sich im oberen Teil ein vollständiges Vakuum bildet.


Fig. 15.

Das so vorbereitete Rohr, an dessen unterem Ende sich der für den Glasmantel bestimmte Stopfen befindet, wird in dem Glasmantel befestigt, und alsdann die abgewogene Substanz mit Gefäfs in das Barometerrohr eingeführt. Die Menge der Substanz ist zweckmäfsig so zu wählen, dafs dieselbe nach der Verdampfung den gröfseren Teil des Barometerrohres bis fast in die Nähe des Stopfens erfüllt; diese Menge ist auf Grund der

weiter unten folgenden Formeln leicht zu berechnen. Bei der Einführung der Substanz in das Rohr ist letzteres wegen der Gefahr des Zerbrechens infolge der plötzlichen Verdampfung ein wenig geneigt zu halten; der Stöpsel des Substanzfläschchens darf nur lose befestigt sein. Nach Einführung der Substanz, welche hierbei meist schon völlig oder teilweise verdampft, wird der Dampfmantel nebst Rohr im Stativ befestigt, und mit den Gefäſsen an a und b verbunden. In ersterem befindet sich eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt um mindestens 10^0 höher liegt, als der Verdampfungspunkt der in A befindlichen Substanz. Meist gelangt Wasser oder Anilin (Sied. 183^0) zur Verwendung. Das Verdampfen der Heizflüssigkeit muſs vorsichtig beginnen. Ist die Temperatur konstant geworden, so liest man mit Hilfe der oben beschriebenen Ablesevorrichtung unter genauer Einstellung von Spitze und Fadenkreuz 1) die Höhe h der Quecksilberkuppe im Rohre über der Oberfläche in der Wanne ab, 2) bestimmt man annähernd die Länge des Barometerrohres etwa von der Mitte des unteren Stopfens bis zur Quecksilberoberfläche in der Wanne $= h_1$.

Berechnung.

Die Berechnung der Dampfdichte d erfolgt nach der allgemeinen Gleichung:

$$d = \frac{g}{0{,}001\,293\,v_0} = \frac{g\,76\,(1 + 0{,}00367\,t)}{v\,p\,0{,}001\,293},$$

g ist das Gewicht des Körpers in Grammen, v_0 das bei 0^0 und 76 cm Barometerstand eingenommene Volumen in Kubikcentimetern, 0,001293 ist das Gewicht der Volumeneinheit der atmosphärischen Luft in Grammen, v ist das im Barometerrohr abgelesene Volumen der vergasten Substanz bei der im Apparate herrschenden Temperatur t und dem Drucke p.

Dieser Druck p ist gleich dem auf 0^0 reduzierten Barometerstand b vermindert um die auf 0^0 reduzierte Quecksilbersäule h. Da die Temperatur des im Innern des Dampfmantels befindlichen Quecksilbers $= t$, des unteren Teils der Quecksilbersäule = der Zimmertemperatur t_1 ist, so ist schlieſslich

$$p = \frac{b}{1 + 0{,}000\,181\,t_1} - \frac{h_1}{1 + 0{,}000\,181\,t_1} - \frac{h - h_1}{1 + 0{,}000\,181\,t} - f$$

zu setzen, wenn f die Tension des Quecksilberdampfes bei der Temperatur t bezeichnet, h_1 die Höhe der auf t_1 erwärmten Quecksilbersäule von der Wanne zur mittleren Stopfenhöhe, und

stabe, welcher mittelst eines kleinen Kautschukschlauches in ein seitliches Ansatzrohr eingefügt ist und den Zugang zur Birne versperrt. Ist die gewünschte Temperatur in derselben hergestellt, so wird der elastische Schlauch zurückgezogen, und das Gläschen fällt in die erhitzte Birne, deren Boden mit etwas Glaswolle oder Asbest bedeckt ist.

Die Ausführung.

Die Birne wird mit Alkohol und Äther getrocknet, und alsdann der Apparat zusammengesetzt.

Die Glas- oder Kupferbirne enthält hinreichende Mengen einer Heizsubstanz, deren Siedepunkt oder Schmelzpunkt wenigstens 30—40° höher liegt, als derjenige des zu vergasenden Stoffes (Heizsubstanzen: Wasser 100°; Anilin 183°; Nitrobenzol 211°; Diphenylamin 300°; Paraffinbäder 350°; Schwefel 448°).

Zunächst wird vorsichtig erhitzt; sobald in der Absperrungsflüssigkeit keine Luftbläschen mehr emporsteigen, wird das Substanzgläschen so eingeführt, dafs dasselbe durch die Fallvorrichtung *c* getragen wird. Ist die Temperatur in der Birne völlig konstant, und bleibt demnach das mit Wasser gefüllte Rohr *e* längere Zeit luftfrei, so wird die Substanz auf die besprochene Weise in die Birne eingeführt.

Die sofort erfolgende Verdampfung macht sich durch ein Aufsteigen von Luftblasen in *e* bemerkbar. Jeder Molekel der verdrängten Luft entspricht eine Molekel verdampfter Substanz.

Aus dem Volumen der in *e* enthaltenen Luft ergiebt sich daher das Volumen, welches die vergaste Substanz bei 0° und 76 cm Druck einnehmen würde.

Entweicht keine Luft mehr nach *e* hin, so wird dessen Verbindung mit der Birne unterbrochen.

Die ausgetriebene Luft soll wenigstens 30—40 cc betragen. Hiernach ist die Menge der abzuwägenden Substanz zu bemessen. Gewöhnlich genügen 0,1 bis 0,2 g; die anzuwendende Menge berechnet sich leicht unter Berücksichtigung der Dimensionen des Apparates und der in Betracht kommenden Temperaturen nach der Formel S. 33.

Anstatt mit Luft kann die Birne auch mit Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure gefüllt werden.

Berechnung.

Der Versuch habe das Gewicht angewandter Substanz in Grammen = g ergeben, das Volumen verdrängter Luft in Kubik-

centimetern sei $= v$, die Höhe der Wassersäule im Rohre e beim Ablesen des Luftvolumens $= h$, die Temperatur des Wassers und Zimmers $= t$ und der Barometerstand $= b$, dann ist die Dampfdichte d gegeben durch den Ausdruck

$$d = \frac{g}{v_0\, 0{,}001\,293} = \frac{g\; 76\,(1 + 0{,}003\,67\, t)}{v\, p\, 0{,}001\,293}.$$

p ist der auf Quecksilber reduzierte Druck, unter welchem v gemessen wurde. Dieser Druck ist gegeben durch den Ausdruck

$$p = \left(b - \frac{h}{13{,}596}\right)(1 - 0{,}000181\, t) - f,$$

wenn f die Tension des Wasserdampfes [1]) bei der Temperatur t angiebt.

Anwendung der Methode.

Das Verfahren zeichnet sich durch die grofse Einfachheit in der Ausführung aus.

Im Gegensatz zu der Hofmann'schen Methode ist das Verfahren auch bei hohen Temperaturen anwendbar. Dagegen hat die Methode von Hofmann den Vorzug, auch bei leicht zersetzbaren oder dissociationsfähigen Stoffen zu guten Ergebnissen zu führen, während die Methode von V. Meyer in der beschriebenen Form bei dissociirbaren Stoffen nur sehr vorsichtig anzuwenden oder ganz auszuschliefsen ist. Anderenfalls erhält man leicht abweichende Werte der Dampfdichte je nach der Gröfse und Form der Birne, oder der Menge angewandter Substanz. [2])

Über Anwendung bei hohen Temperaturen vgl. u. a. V. Meyer u. Langer, Pyrochemische Untersuchungen, Vieweg 1885; Mensching u. V. Meyer, Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 145, 1887, Nilson u. Petterson, ibid. 1, S. 34; 2, S. 657, 1888, und 4, S. 208, 1889, und Journ. pr. Chem. (2) S. 33, 1886; Grünwald u. V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 687, 1888; Biltz u. V. Meyer, Zeitschr. physik. Chem. 4, S. 249, 1889.

Über das Verfahren der Metallverdrängung von V. Meyer (Wood'sches Metall) vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 11, S. 2253, 1878, u. Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S. 59, 1892.

---

[1]) Landolt-Börnsteins Tabellen S. 40, 1883.
[2]) Biltz, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 944, 1888.

d) Methode von Lunge und Neuberg.[1]

(Viktor Meyers Verfahren bei vermindertem Druck).

Prinzip.

Das durch Verdampfung einer gewogenen Substanzmenge verdrängte Luftvolumen wird hier nicht über Wasser, sondern über Quecksilber aufgefangen, und zwar in einem Rohre *C*, welches sowohl mit der Birne *A*, wie mit dem Trichter *a* und der äufseren Luft in Verbindung gebracht werden kann. Die durch Schlauch verbundenen Rohre *C* und *D* bilden eine Quecksilberpumpe, vermittelst deren in der Birne *A* jeder Druck erzeugt werden kann.

Der Apparat (Fig. 18).

Über die Einrichtung der Birne *A* nebst Fallvorrichtung *c* und Dampfmantel *B* gelten die Ausführungen S. 31.

Nur die Dimensionen sind zweckmäfsiger etwas gröfser, als bei dem einfachen Apparate von V. Meyer. Das Gasentbindungsrohr *d* ist gerade, von wenigstens 30 Centimeter Länge und durch Kautschuk verbunden mit Rohr *e*, welches durch den Hahn *h* mit der Quecksilberpumpe *CbD* in Verbindung tritt. Der Hahn, ein Geissler'scher Schiefbohrungshahn, stellt bei entsprechender Drehung die Verbindung von *e* mit *C*, oder *a* mit *C* her, oder gestattet endlich einen völligen Verschlufs von *C* sowohl nach *e* wie nach *a* hin.

Das kalibrierte Rohr *C* (Nullpunkt oben) ist durch einen Schlauch *b* mit *D* verbunden.

Der Schlauch mufs starkwandig und mehrfach mit Leinwand durchzogen sein; auch die Schläuche bei *e* und *c* sind sorgfältig auszuwählen und oft zu erneuern. Sie sind mit Draht gut zu umwickeln und ebenso wie der Hahn *h* sorgfältig zu fetten.[2]

Das Ablesen der Quecksilberkuppe in *C* und *D* geschieht bei genaueren Messungen mit Hilfe des Kathetometers (vgl. S. 212) oder des S. 27 beschriebenen Hofmann'schen Pendels.

---

[1] Lunge und Neuberg, Ber. d. d. chem. Ges. 24. S. 729, 1891. Die daselbst beschriebene Kombination mit Lunges Gasvolumeter dürfte entbehrlich sein. Der Apparat verliert dadurch nur an Einfachheit.

[2] Da gerade der Kautschukschlauch an der Fallvorrichtung am leichtesten undicht wird, so wird die in Figur abgebildete wohl besser durch eine der gebräuchlichen anderen Vorrichtungen ersetzt; beisp. durch einen einfachen, gut gefetteten Glashahn, dessen Durchbohrung so weit ist, dafs das Substanzgläschen durchfallen kann.

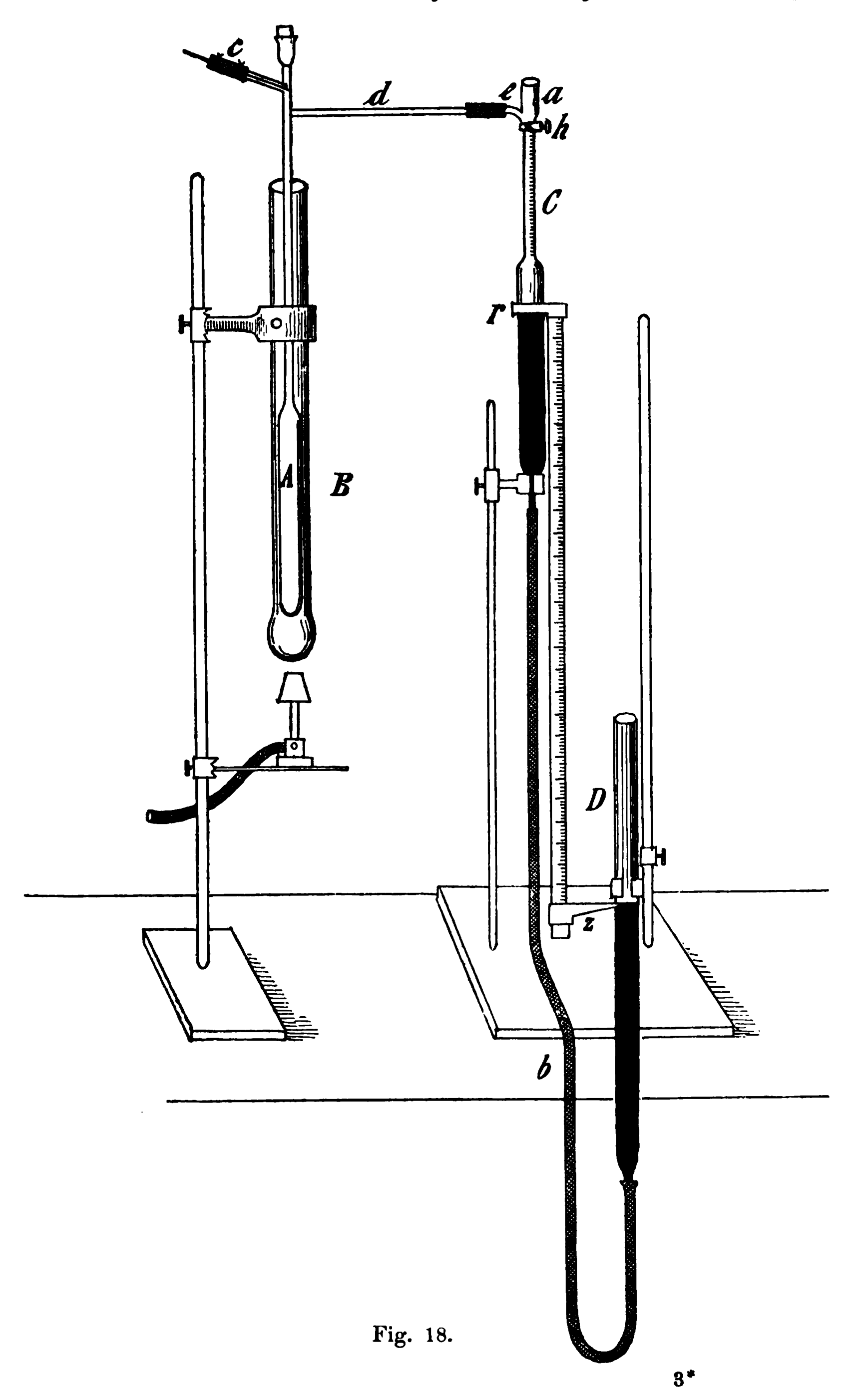


Fig. 18.

Gewöhnlich genügt aber die in Fig. 18 gezeichnete Vorrichtung. Ein Millimeterstab aus Holz wird mittelst des federnden Ringes r in vertikaler Richtung an C angeschraubt, und der Ring so eingestellt, daſs die obere Kante desselben, welche dem Nullpunkt der Skala entspricht, beim Visieren in horizontaler Richtung mit der Quecksilberkuppe abschneidet.

Ein an einer Feder befestigter Zeiger z dient zur Einstellung auf die Quecksilberkuppe in D. Der Stand der oberen Kante des Zeigers wird an der Skala abgelesen.

Die Ausführung.

Die mit Alkohol und Äther getrockneten Apparatenteile werden an den hinreichend beschwerten Stativen befestigt und mit Kautschuk luftdicht verbunden.

Hahn h wird alsdann so eingestellt, daſs C mit a verbunden ist. Darauf wird Rohr D zum gröſsten Teil mit ausgekochtem Quecksilber angefüllt und so hoch gehoben, daſs etwas Quecksilber in a einflieſst. Schlieſst man alsdann h und senkt D so tief, daſs sich in C ein Torricelli'sches Vakuum bildet, so giebt der Abstand der beiden Quecksilberkuppen in C und D den herrschenden Barometerstand an (vgl. S. 220). Bei frischer Füllung mit Quecksilber haften aber oft längere Zeit Luftblasen an den Glas- und insbesondere Schlauchwänden, sodaſs das Heben und Senken von D zunächst häufig wiederholt werden muſs, das Quecksilber daher nach einmaliger Füllung des Apparates am besten in demselben verbleibt. Auch ist bei genaueren Bestimmungen die Verwendung eines besonderen Barometers vorzuziehen.

Gesetzt, der Barometerstand sei = 750 mm, und man wolle die Dampfdichtebestimmung bei einem Drucke von 50 mm vornehmen, so ist die Luft im Apparat soweit zu verdünnen, daſs nach Verbindung von A mit C der senkrechte Abstand der Quecksilberkuppen in C und D $750 - 50 = 700$ mm beträgt. Der Zeiger z der Ablesevorrichtung wird demgemäſs unveränderlich auf 700 mm gestellt. Dann wird C mit A verbunden, die aus A in C übergegangene Luft entfernt, indem $C - A$ geschlossen und die Verbindung $C - a$ hergestellt wird; durch Heben von D, bis Quecksilber in a eintritt, gelingt es, die Luft zu entfernen. Man schlieſst h derart, daſs C weder mit A noch a verbunden ist, senkt D, verbindet wiederum C mit A, schlieſst $C - A$, öffnet $C - a$, und entfernt durch Heben von D abermals die Luft. Bei vier- bis fünfmaliger Wiederholung dieser Manipulationen gelingt es, den gewünschten Verdünnungsgrad der Luft annähernd zu erreichen. Dann

wird bei Verbindung von A mit C die obere Kante des Ringes r auf die Quecksilberkuppe in C eingestellt, indem gleichzeitig D so in das Stativ eingespannt wird, dafs die Quecksilberkuppe in D mit der oberen Kannte der auf 700 mm gestellten Zeigervorrichtung z abschneidet. Der im Apparate vorhandene Druck von 50 mm wird jetzt fünf Minuten konstant bleiben, falls Hahn- und Kautschukverbindungen gut schliefsen.

Ist der Druck konstant, so wird die Verbindung $C - A$ unterbrochen, und durch Heben von C unter Öffnung von $C - a$ die im Rohre C enthaltene Luft völlig ausgepumpt. Wird dann nach Verdampfung der Substanz in der Birne A der Druck von 50 mm wieder hergestellt, so ist man sicher, dafs für jede Molekel verdampfter Substanz eine Molekel der Luft aus A nach C hin übergetreten ist. Aus dem Volumen der in C bei 50 mm Druck vorhandenen Luft läfst sich dann in bekannter Weise Volumen und Dampfdichte der verdampften Substanz berechnen.

Das Anwärmen von A (vgl. S. 32) erfolgt schon zweckmäfsig während des Auspumpens des Apparates. Um C vor Erwärmung zu schützen, kann ein Papp- oder Asbestschirm zwischen A und C aufgestellt werden.

Ist die Konstanz der Temperatur in der Birne erreicht, und ist C in obiger Weise nach vorheriger Einstellung auf 50 mm Druck leer gepumpt worden, so wird A mit C verbunden, unter ungefährer Einstellung auf 50 mm Druck, und alsdann die Fallvorrichtung in Thätigkeit gesetzt.

Das Quecksilber in C sinkt sofort; sobald der Stand der Kuppe keine Verschiebung mehr erleidet, wird durch entsprechendes Heben und Senken von D genau 50 mm Druck im Apparate erzeugt. Die Verbindung von C mit A wird alsdann unterbrochen, der Kautschukstopfen gelüftet und die Flamme entfernt.

Berechnung.

Es sei g das Gewicht angewandter Substanz in Grammen, v das in C enthaltene Volumen verdrängter Luft in Kubikcentimetern, p der Quecksilberdruck in Centimetern, welcher auf der in C befindlichen Luft beim Ablesen von v lastete, t die Temperatur des Quecksilbers und des Zimmers, dann ist die Dampfdichte

$$d = \frac{g\, 76\,(1 + 0{,}00367\, t)}{v\, p\, 0{,}001293}.$$

Ist h die senkrechte Entfernung der Quecksilberkuppen in C

und D beim Ablesen von v, b der Barometerstand und f die Tension des Quecksilbers bei t^0, so ist

$$p = (b - h)(1 - 0{,}000181\, t) - f.$$ [1]

Anwendung der Methode.

Während das Luftverdrängungsverfahren in der einfachen Form von V. Meyer für Stoffe, die sich unter Atmosphärendruck zersetzen bez. dissociieren, unbrauchbar ist, wird durch das Arbeiten unter vermindertem Druck jener Nachteil gegenüber der Hofmann'schen Methode nahezu aufgehoben. Abgesehen von der gröfseren Einfachheit in der Ausführung liegt auch in dem Umstande, dafs das Quecksilber nicht erwärmt wird, ein nicht zu unterschätzender Vorteil dieser Methode beim Vergleich mit derjenigen von Hofmann. Naphtalin (Sied. 218°) läfst sich schon im Xyloldampfe (Sied. 140°), Quecksilber (Sied. 359°), im Diphenyldampfe (Sied. 254°) untersuchen.

III. Die Kapillarität.

I. Die Steighöhenmethode (das Kapillarimeter).

Berechnung.

Die Konstante der Kapillarität $\gamma (= \alpha)$ kann definiert werden als das von der Einheit der Kontaktlinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand gehobene Flüssigkeitsgewicht (mg mm).

Es gilt der Ausdruck:

$$\gamma \cos \vartheta = \frac{r h s}{2}.$$ [2]

Hier bedeutet ϑ den Randwinkel, d. h. den Winkel, welchen das letzte Flüssigkeitsteilchen am Rande der Oberfläche mit der Röhrenwand bildet; r ist der Röhrenradius, h die Steighöhe, beide in Millimetern gemessen, und s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit.

$\cos \vartheta$ darf nicht (wie die Theorie früher annahm) in

[1] Siehe Landolt-Börnsteins Tabellen, S. 26 u. S. 58, 1883.
[2] Ostwald, Lehrb. Allgem. Chem. II. Aufl. Bd. 1, S. 514 u. f., 1891.

allen Fällen = 1 gesetzt werden; man mufs sich daher mit Feststellung der Konstante $\gamma \cos \vartheta$ begnügen.

Häufig wird gleichzeitig die Konstante $a^2 \cos \vartheta = r\,h$ berechnet. Man nennt a^2 die spezifische Kohäsion.

Für wässerige Lösungen ist die Kapillaritätserniedrigung des Lösungsmittels anzugeben. Es ist:

$$\gamma_w \cos \vartheta_w - \gamma_l \cos \vartheta_l = \tfrac{1}{2}\, r\,(h_w\, s_w - h_l\, s_l).$$

Mit dem Index w bez. l sind die entsprechenden Konstanten für Wasser und Lösung bezeichnet. Vgl. J. Traube, Lieb. Ann. 265, S. 28, 1891.

Der Apparat; Beschaffenheit der Kapillarröhre.

Das Kapillarimeter (Fig. 19) besteht aus einem kapillaren Rohre (15—20 cm lang) und einer Skala aus Milchglas oder aus Metall. Röhre und Skala sind miteinander so durch kleine Schrauben verbunden, dafs die Röhre an beiden Enden der Skala um 2 bis 3 cm hervorragt.

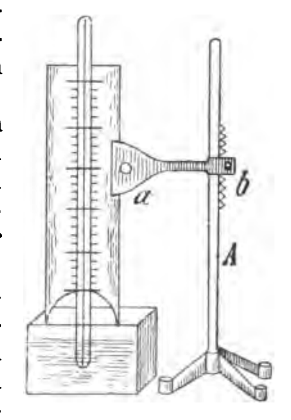


Fig. 19.

Die Skala, 1 bis 2 cm breit, ist in 0,5 mm geteilt; sie endigt unten in zwei Spitzen, welche genau mit dem Nullpunkt der Skalenteilung zusammenfallen, und deren Herstellung mit grofser Sorgfalt erfolgen mufs.

Das Stativ A trägt eine aus parallelen und vertikal gestellten Korkschneiden gebildete Klammer a, welche durch eine Feinstellschraube b bis auf 0,1 mm Genauigkeit eine Auf- und Abwärtsverschiebung der Klammer und des darin befestigten Kapillarimeters gestattet.

Die zu wählende Kapillarröhre habe einen Radius von 0,15 bis 0,2 mm. Sie soll möglichst dünnwandig sein, und überall sehr gleichmäfsige Weite haben. Dies ist erforderlich, zumal für die Berechnung der Kapillaritätskonstanten nur die Röhrenweite an der Stelle in Betracht kommt, an welcher der Flüssigkeitsmeniskus erscheint. Man prüft die Gleichmäfsigkeit der Röhren durch Verschiebung eines Quecksilberfadens in der reinen und gut getrockneten Röhre von gröfserer Länge. Die Röhre ist zu diesem Zwecke an einer Skala[1]) befestigt;

---

[1]) Nach Angabe von Lothar Meyer (Ber. d. d. chem. Ges. 26, S. 1050, 1893) liefert Hr. Berberich, Präparator des physikalischen

parallaktische Fehler sind beim Ablesen zu vermeiden. Ist die Röhre nicht genügend gleichmäfsig, so wird eine andere gewählt, oder man berechnet eine Korrektionstabelle.

Der mittlere Röhrenradius wird am besten mittelst reinem Quecksilber bestimmt.

Die reine und trockene Röhre wird nach Befestigung an der Skala wiederholt möglichst vollständig mit Quecksilber gefüllt, und unter Vermeidung parallaktischer Fehler die Gesammtlänge der Quecksilberfäden gemessen. Ist diese Länge $= l$ mm, ihr Gewicht $= p$ mg, t die Temperatur des Quecksilbers, so ist der Röhrenradius

$$r = \sqrt{\frac{p\,(1 + 0{,}000181\,t)}{13{,}596\,\pi\,l}}$$

in Millimetern. Der Unterschied mehrerer Messungen darf nur einige Einheiten der fünften Dezimale betragen.

Die Röhre ist stets absolut rein zu erhalten.

Sie ist nach beendeten Versuchen durch schwarzen Kautschuk zu verschliefsen; von Zeit zu Zeit wird sie durch konzentrierte Salpetersäure gereinigt; nach jeder Beobachtung durch Aufsaugen von Wasser und Alkohol (nicht Äther) gereinigt und getrocknet, und zwar in der Weise, dafs das eine Röhrenende mit einer Schwefelsäure enthaltenden Flasche, das andere mit Mund oder Pumpe verbunden wird. Das Eindringen von Speichel oder von Kautschuksubstanz in die Röhre mufs jederzeit vermieden werden.

Wird stets die nötige Vorsicht angewandt, so kann dieselbe Röhre jahrelang benutzt werden.

Unreinheiten in der Röhre sind meist die Ursache einer unvollkommenen Benetzung der Röhrenwände durch die Flüssigkeit und des hiermit verbundenen unregelmässigen und ruckweisen Fallens derselben. In diesem Falle hilft häufig die Reinigung mit Salpetersäure.

Ausführung der Messungen.

Die Skala wird so in das Stativ eingespannt, dafs die Röhre möglichst vertikal gestellt ist. Der Fehler, welcher aus einer minimalen Abweichung entspringt, ist sehr unbedeutend. Man visiert mit dem Auge oder einem Lote.

Instituts zu München, Skalen aus Spiegelglas, in dessen Silberbelag eine Millimeterteilung eingeritzt ist. Zur Vermeidung parallaktischer Fehler hat man alsdann das Auge nur so zu richten, dafs die Quecksilberkuppe und ihr Spiegelbild sowie das Siegelbild des Auges in derselben Horizontalen liegen.

Die Flüssigkeit befindet sich unter der Röhre in einem Gläschen. Die trockenen Spitzen der Skala sollen die Oberfläche der Flüssigkeit gleichzeitig eben berühren. Die Abweichungen betragen jedoch auch weniger als 0,1 mm, wenn die Spitzen nicht völlig gleichzeitig eintauchen; es ist aber dann erwünscht, dafs stets dieselbe Spitze die Flüssigkeit zuerst berührt.

Sind die Spitzen eingestellt, so saugt man langsam die Flüssigkeit in der Röhre empor. Um eine vollkommene Benetzung zu erzielen, wird hierbei stets gleichmäfsig verfahren.

Man saugt die Flüssigkeit (unter Vermeidung von Speicheleinflufs) dreimal 3 bis 4 cm über den definitiven Stand des Flüssigkeitsmeniskus empor, und läfst dieselbe abwechselnd 5 bis 8 cm fallen. Nach dreimaligem Emporsaugen läfst man die Flüssigkeit sinken, und liest die noch $^1/_2$ bis 1 Minute erreichte Höhe des unteren Meniskusrandes (unter Vermeidung parallaktischer Fehler) ab. Die Anwendung einer Lupe ist vorteilhaft; die Benutzung eines Kathetometers S. 212 darf jedenfalls nicht mit Zeitverlust verbunden sein. Eine Erwärmung der Röhre ist zu vermeiden.

Der Stand der Flüssigkeiten bleibt gewöhnlich während einer oder mehrerer Minuten konstant, dann tritt allmählich infolge mangelnder Benetzung ein Sinken, oder bei leicht verdunstenden Flüssigkeiten auch wohl Steigen derselben ein. Für die Höhe des Meniskus ist bei genaueren Messungen noch eine kleine Korrektion an der Steighöhe anzubringen; dieselbe ist um $^1/_3\,r$ zu vergröfsern. Es ist also $h_{\text{corrig}} = h + {}^1/_3\,r$.

Bei allen Beobachtungen ist sorgsam darauf zu achten, dafs sich in der aufgestiegenen Flüssigkeit keine Luftbläschen befinden, auch dafs keine Teilung des Flüssigkeitsfadens stattgefunden hat. Besonders bei zäheren Flüssigkeiten, oder bei Anwendung engerer Röhren ist es wichtig, nachdem man die Steighöhe in oben erwähnter Weise durch Emporsaugen und Fallenlassen bestimmt hat, dieselbe auch einmal durch Emporsaugen, Herabdrücken und Steigenlassen festzustellen. Die durch Steigen erreichte Steighöhe darf dann höchstens um einige Zehntel Millimeter tiefer liegen, als die auf dem ersteren genaueren Wege erreichte Höhe.

Flüssigkeit und Röhre müssen vor dem Emporsaugen auf Zimmertemperatur erwärmt sein; auch ist sehr zu berücksichtigen, dafs in die Röhre zumeist nur Flüssigkeit von der Oberfläche eingesogen wird, Konzentrationsänderungen sich also sehr geltend machen.

Die Beobachtungen werden stets auf eine bestimmte Tem-

peratur bezogen, meist auf 15 oder 20°; der Temperaturkoeffizient der meisten Flüssigkeiten beträgt für Röhrenweiten von 0,15 bis 0,2 mm Radius meist nur 0,1 bis 0,2 mm auf 1° Celsius.

Die Beobachtungen sind, nach Reinigung und Trocknung der Röhre mit Wasser und Alkohol, zu wiederholen. Die Abweichungen dürfen höchstens 0,2—0,3 mm betragen. In einer Stunde lassen sich ca. 20 Beobachtungen ausführen.

Die Konstante $a_2 \cos \vartheta = r h$ ist für Wasser bei 15°
= 15,09 (nach Volkmann),
= 14,70 („ Quincke),
= 14,88 („ Brunner),
= 15,12 („ Hagen),
= 15,24 („ Wolff),
= 14,77 („ Traube);
vgl. Weinberg, Zeitschr. physik. Chem. 10, S. 34, 1892; ibid. S. 38, Literatur.

2. Die Tropfmethode (das Stalagmometer).

Prinzip und Berechnung.

Läſst man von einer horizontalen kreisförmigen ebenen Fläche von 6—8 mm Durchmesser verschiedene Flüssigkeiten unter bestimmten Bedingungen abtropfen, so sind die Gewichte der Tropfen den in engen Röhren gehobenen Flüssigkeitsgewichten proportional; wenn demnach bestimmte Flüssigkeitsvolume von derselben Fläche abtropfen, so verhalten sich die im Volumen v enthaltenen Tropfenzahlen verschiedener Flüssigkeiten umgekehrt wie die Steighöhen im kapillaren Rohre.

Sind z_w und z_r die im Volumen v enthaltenen Tropfenzahlen von Wasser und einer anderen Flüssigkeit beim Abtropfen von der Abtropffläche a (Fig. 20) ferner $a_w^2 \cos \vartheta_w$ und $a_r^2 \cos \vartheta_r$ die entsprechenden Konstanten der Kapillarität (vgl. S. 39), so gilt auf Grund obiger Proportion die Gleichung:

$$a_r^2 \cos \vartheta_r = a_w^2 \frac{\cos \vartheta_w \cdot z_w}{z_r} = 14{,}90 \frac{z_w}{z_r},$$

und

$$\gamma_r \cos \vartheta_r = 7{,}45 \frac{z_w \, s_w}{z_r \, s_r},$$

wenn mit s_w und s_r die spezifischen Gewichte von Wasser und der betreffenden Flüssigkeit bezeichnet werden.

Der Apparat.

Der Apparat besteht aus dem Ausflufsapparat *A* sowie dem Druckapparat *B* und ist in seinen wesentlichsten Teilen identisch mit Poiseuille's Apparat zur Bestimmung der Reibungskonstante, so dafs Reibungs- und Kapillaritätskonstante leicht gemeinsam bestimmt werden können.

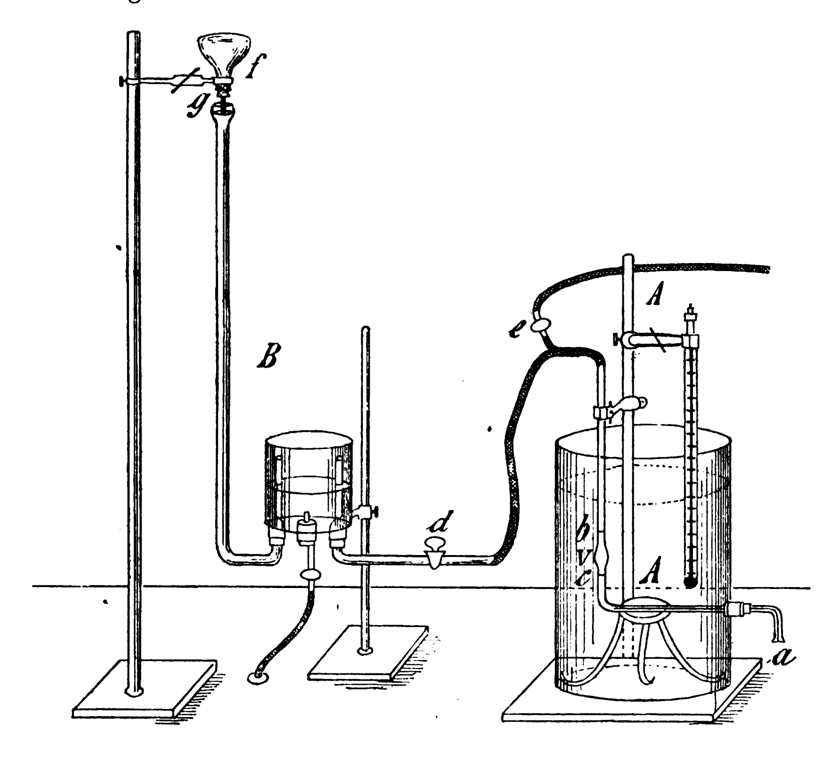


Fig. 20.

Das Stalagmometer *A* besteht aus einem zweimal knieförmig gebogenen Rohre, dessen oberer Schenkel sich zu einer Kugel erweitert, durch welche ein bestimmtes, durch zwei Marken *b* und *c* abgegrenztes Volumen *v* von 6 bis 8 ccm Inhalt abgeteilt wird. Der mittlere und untere Schenkel des Rohres wird durch eine Kapillarröhre gebildet, deren äufserer Durchmesser 6—8 mm beträgt, während der innere Durchmesser nach der Höhe der Drucksäule und Länge der Röhre bemessen und

so gewählt wird, dafs die Bildungszeit eines Tropfens wenigstens vier bis fünf Sekunden beträgt. Die Abtropffläche *a* (6—8 mm Durchmesser) ist gut abzuschleifen, der seitliche Rand hierbei (siehe Fig. 20) möglichst konisch zu gestalten, damit kein Heraufziehen der Flüssigkeit an demselben stattfindet, und nur die untere Fläche bei der Tropfenbildung vollständig benetzt werde. Der Zuflufs zu der Abtropffläche mufs durch ein kapillares Rohr erfolgen, weil die sonst eintretenden unregelmäfsigen Wirbelbewegungen im Tropfen dessen Gröfse beeinflussen.

Das konische Abschleifen der Seitenfläche ist entbehrlich; man kann auch durch vorsichtiges wiederholtes Fetten derselben ein Heraufziehen der Flüssigkeit verhindern.

Der Druckapparat *B* dient dazu, die Flüssigkeit unter konstantem oder beliebigem Druck ausfliefsen zu lassen.

Ein breites, etwa ein Meter hohes Glasrohr ist mit einer Wulf'schen Flasche verbunden, in welcher die Luft der Höhe der Drucksäule entsprechend komprimiert wird. Die Füllung mit Wasser erfolgt bei verschlossenem Hahn *d*. Das Flüssigkeitsniveau im Druckrohr wird konstant erhalten durch das in der Flasche *f* enthaltene Wasser, welches beim Sinken des Wasserspiegels im Druckrohre durch das unten schräg abgeschliffene Glasröhrenstück *g* nachfliefst. Der Hahn *e* ist mit einer Pumpe verbunden, welche es ermöglicht, die Flüssigkeiten von *a* aus in den Apparat einzusaugen. Zu den Verbindungen der Glasteile ist schwarzer oder roter Kautschuk zu wählen.

Soll der Apparat auch zur Bestimmung der Reibungskonstante verwandt werden (S. 47), so empfiehlt es sich, den Teil *A* (wie in Fig. 21) in zwei durch Kautschuk verbundenen Teilen herzustellen. *b* ist ein knieförmig gebogenes Kapillarrohr, welches bei Bestimmung der Reibungskonstante entfernt werden mufs, falls nicht sein innerer Radius erheblich gröfser ist, als derjenige von *a*. Das Knierohr *a* ist hier (Volumen *v*, Länge und Radius der Kapillarröhre) mittelst Quecksilber genau auszumessen, und in ein cylindrisches Wasserbad aus Glas mit seitlicher Öffnung einzusetzen. Zur Bestimmung der Kapillaritätskonstante allein ist das Wasserbad (Fig. 20) überflüssig. Vgl. über gleichzeitige Bestimmung der Kapillaritäts- und Reibungskonstante J. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. 19, S. 871, 1886.

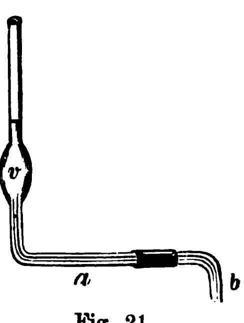


Fig. 21.

Ausführung der Methode.

Durch Öffnen des mit der Pumpe verbundenen Hahnes *e* wird soviel von der vorher auf Zimmertemperatur erwärmten, möglichst staubfreien Flüssigkeit in den Apparat eingesogen, dass das Niveau sich über der Marke *b* befindet. Alsdann stellt man die Verbindung mit dem Druckapparate her, und zählt die in Volumen *v* enthaltenen Tropfen.

Ist der Ausfluss hinreichend langsam, so gelingt es leicht, bei einiger Übung und besonderer Aufmerksamkeit in dem Moment, wo der untere Meniskusrand die Marken *b* und *c* passiert, selbst noch die 0,1 bis 0,2 Tropfen entsprechende Flüssigkeitsmenge mit Sicherheit abzuschätzen. War die Beobachtung in dem Augenblick, wo die Flüssigkeit die obere Marke passierte, nicht genügend scharf, so stellt man von neuem die Verbindung mit der Pumpe her, eventuell bis gerade bei der Marke *b* ein ganzer Tropfen sich losgelöst hat.

Die Methode führt zu genauen Ergebnissen; wiederholte Beobachtungen dürfen keine Abweichungen gröfser als 0,2 oder 0,3 Tropfen auf die im Volumen *v* enthaltenen Tropfenzahlen ergeben. Zu achten ist auf eine absolute Reinhaltung der Abtropffläche und Kapillarröhre. Eine gröfsere Veränderung der Ausflufsgeschwindigkeit durch Festsetzen von Staub und dergl. in der Kapillarröhre kann zu nicht unwesentlichen Fehlern Veranlassung geben; man stelle daher immer ungefähr die Zeit des Ausflusses fest. Grössere Luftblasen im Tropfen sind zu vermeiden.

Bei der weitaus gröfsten Mehrzahl der Flüssigkeiten, — deren Reibungskonstanten bez. Ausflufszeiten um nicht mehr als etwa 50 % von den entsprechenden Werten für Wasser verschieden sind, — darf der Druck, unter welchem die Flüssigkeiten ausfliefsen, bei langsamem Ausflufs (ein Tropfen in 5 Sekunden) konstant erhalten werden; vergleicht man aber sehr zähe mit leichtflüssigen Flüssigkeiten (wässeriges Glycerin, Rohrzuckerlösung mit Wasser), so sind die Drucksäulen so zu verkürzen oder zu erhöhen, dafs die Ausflufsgeschwindigkeit nicht sehr verschieden wird.

Der Fehler bei Anwendung gleicher Druckhöhe würde aber auch in diesen Fällen nur selten mehr als 1—2 % betragen. Die Unterschiede der nach der Steighöhe und Tropfmethode berechneten Kapillaritätskonstanten γ betragen weniger als 1 %.

Die Bestimmung der Kapillaritätskonstante bei höheren Temperaturen erfolgt am besten nach der Tropfmethode; bei den Siedepunkten nach der Steighöhenmethode R. Schiff,

Lieb. Ann. 223, S. 47 und Gazz. chim. Ital. 14, S. 1, 1884. Bestimmungen beim Schmelzpunkte J. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. 24, S. 3074, 1891.

Verwertung der Kapillaritätskonstante.

Die Kapillaritätskonstante ist bisher für chemische Zwecke noch nicht nach Gebühr gewürdigt worden.

Über Beziehungen zur Konstitution homogener organischer Flüssigkeiten vgl. die soeben citirten Arbeiten von Schiff. Wesentlich gröſser ist die Bedeutung der Kapillaritätsconstante auf dem Gebiete der (wässerigen) Lösungen.

1. Durch Auflösung organischer Stoffe wird die Konstante des Wassers oft auſserordentlich vermindert. Die Konstante zeigt sich sehr abhängig von der Konstitution des gelösten Körpers, sie ist auch bei isomeren Stoffen häufig sehr verschieden. Die Konstante ist daher sehr beachtenswert zur Entscheidung von Konstitutionsfragen. J. Traube, Lieb. Ann. 265, S. 28, 1891.

2. Die Kapillaritätskonstante ist von Bedeutung in analytischer Hinsicht.

Viele Stoffe (u. a. besonders die Elektrolyte) beeinflussen selbst in konzentrierter Lösung die Konstante des Wassers sehr wenig, während andere Stoffe in verdünntester Lösung eine oft auſserordentliche Erniedrigung der Konstante herbeiführen.

Die Kapillaritätskonstante ermöglicht daher häufig sehr genaue Konzentrationsbestimmungen, und gestattet selbst die nahezu quantitative Bestimmung mancher in sehr geringer Menge gelöster Stoffe in Lösungen, welche gleichzeitig groſse Mengen anderer Stoffe (Mineral-Säuren und Basen sowie Salze) enthalten. Auch zur Bestimmung des Reinheitsgrades gelöster Stoffe ist die Konstante sehr bemerkenswert.

Duclaux, Ann. Chim. Phys. (5) 13, S. 76, 1878; J. Traube, Journ. prakt. Chem. N. F. 31, S. 177, 1885. Über Verwertung für Basicitätsbestimmungen von Säuren J. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. 24, S. 3074, 1891.

IV. Die Reibungskonstante.

I. Methode von Poiseuille-Ostwald.

Prinzip und Berechnung.

Die Reibungskonstante η kann definiert werden als diejenige Arbeit, welche erforderlich ist, um zwei Flüssigkeitsschichten, von der Gröſse der Flächeneinheit, in der Zeiteinheit um so viel parallel an einander zu verschieben, als ihre Entfernung beträgt (cm g sec.).

Die Konstante wird nach den verschiedenen Modifikationen der Ausfluſsmethode von Poiseuille bestimmt. Man stellt die Zeit fest, in welcher ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen unter bestimmtem Drucke durch ein kapillares Rohr strömt, und berechnet die Reibungskonstante nach der folgenden von Finkener[1]) gegebenen Formel:

$$\eta = \frac{r^4 \pi h s}{8 l v} t - \frac{v s}{8 \pi g l} \frac{1}{t}.$$

Hier bezeichnet η die innere Reibungskonstante der Flüssigkeit,
s dessen spezifisches Gewicht,
r und l den Radius bez. die Länge der Kapillarröhre (in cm),
v das in der Zeit t ausflieſsende Flüssigkeitsvolumen (ccm sec.),
h die Höhe des Druckes in Centimetern unter welchem die Flüssigkeit ausflieſst,
g die Beschleunigung durch die Schwere = 981,2 (für Berlin) und π die bekannte Kreiszahl.

Da für denselben Apparat sämtliche Werte, auſser s und t, konstant sind, so kann obige Formel auch geschrieben werden:

$$\eta = c s t - \frac{c_1 s}{t}.$$

Die Konstanten c und c_1 sind für jeden Apparat zu bestimmen. Die Dimensionen desselben werden so gewählt, dass die Gröſse $c_1 s/t$ nur wenige Prozent der Gröſse η beträgt. Anstatt η zu bestimmen, begnügt man sich häufig damit, die „spezifische Zähigkeit" der Flüssigkeit z zu berechnen. Man versteht hierunter die (mit 100 multiplizierte) Ausfluſszeit

[1] Gartenmeister, Zeitschr. physik. Chem. 6, S. 525, 1890. Vgl. auch Wilberforce, Phil. Mag. (5) 31, S. 407, 1891.

einer Flüssigkeit bei beliebiger Temperatur, dividiert durch die Ausflufszeit des Wassers bei 0°. Es ist demnach

$$z = \frac{100\,t}{t_w}.$$

Die Bestimmung der Konstanten des Apparates ist in diesem Falle nicht erforderlich.

Der Apparat (Fig. 22).

Eine vertikal gestellte Kapillarröhre b ist an beiden Enden derart mit weiteren Röhren e und d verschmolzen, dafs der Übergang der kapillaren zur weiteren Röhre ein möglichst scharfer ist. Die obere Röhre d ist nach der Mitte zu einer Kugel K ausgeblasen, in welcher mit Hilfe der beiden Marken a und c ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen v abgegrenzt werden kann. Dieser einfache Apparat befindet sich, mittelst Kautschukstopfen befestigt, in einer grofsen Glasglocke von 15 bis 20 l Inhalt, welche mit Wasser gefüllt wird, und eine bis auf 0,1° genaue Temperaturbestimmung ermöglicht.

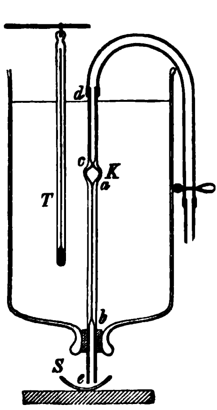


Fig. 22.

Der Druck, unter welchem bei diesem Apparat die Flüssigkeit ausfliefst, ist gegeben durch das Produkt aus dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeit und der während des Versuchs veränderlichen Höhe der Drucksäule.

Die mittlere Höhe der Drucksäule h kann gleich gesetzt werden der Höhe der unteren Marke a über der unteren Ausflufsöffnung der Kapillaren $= h_{,}$ vermehrt um den halben Abstand der beiden Marken a und $c = h_{,,}$ also $h = h_{,} + h_{,,}$.

Es ist wünschenswert, bei genaueren Messungen sich zweier oder dreier verschiedener Ausflufsapparate zu bedienen.

Das Volumen der Kugel und die Dimensionen der Kapillarröhren werden mittelst Quecksilber — am besten vor der Zusammensetzung des Apparates — genau ausgemessen. Über die Ausmessung der Kapillarröhre vgl. S. 40.

Die Dimensionen der einzelnen Apparatenteile liegen zweckmässig zwischen folgenden Grenzen:

$v = 4$ bis 8 ccm
$r = 0{,}025$ bis 0,030 cm
$l = 30$ bis 40 cm
$h_{,,} = 1$ bis 2 cm.

Die Zeitdauer eines Versuchs wird entweder mit Hilfe einer gewöhnlichen Sekundenuhr, oder besser eines Chromographen bestimmt, im letzteren Falle bis auf Bruchteile einer Sekunde.

Die Ausführung der Methode.

Der Apparat wird nach sorgfältiger Reinigung der Kapillarröhre mit der staubfreien und klaren Flüssigkeit mit Hilfe einer Pumpe von unten aus gefüllt. Durch Schliefsung des oberen Schlauches (schwarzer Gummi) mit einem Glasstabe verhindert man so lange das Ausfliefsen der Flüssigkeit, bis dieselbe genau die Temperatur des Wasserbades angenommen hat. Es ist zu beachten, dafs die Reibungskonstante in meist sehr hohem Grade mit der Temperatur veränderlich ist.

Soll der Versuch beginnen, so wird der Glasstab entfernt, und mittelst des Chromographen die Zeit festgestellt, welche vom Durchgange des Meniskus an der oberen Marke *c* bis zur unteren *a* verrinnt. Man läfst jedoch die Flüssigkeit am unteren Röhrenende nicht abtropfen, sondern das Ausflufsende taucht in die in einem kleinen Gefäfs enthaltenen Flüssigkeit ein.

Die Versuche werden stets wiederholt. Gröfsere Unterschiede in den Werten von t als 0,2 % sind meist darauf zurückzuführen, dafs sich oberhalb der Kapillarröhre oder in derselben feste Körperteilchen festgesetzt haben. Die Kapillarröhre ist daher häufiger mit der Lupe zu beobachten.

Vor der Benutzung eines Apparates ist dessen Brauchbarkeit erst durch Versuche mit Wasser zu prüfen. Vgl. die folgende Tabelle, welche die Werte der Reibungskonstante für Wasser bei verschiedenen Temperaturen enthält.

Temperatur	Poiseuille η	Sprung η	Traube η
0	0,018142	0,018136	0,01824
10	13351	13271	1333
20	10296	10214	1032
30	08212	08186	0819
40	06718	06725	0669

Über eine andere Form des Apparates von Poiseuille (für gleichzeitige Bestimmung der Kapillaritätskonstante) siehe S. 43 und Ber. d. d. chem. Ges. 19, S. 872, 1886; eine neuere Form des Apparates besonders für höhere Temperaturen gegeeignet. Ostwald, Lehrb. allgem. Chem. II. Aufl. Bd. 1, S. 550, 1891.

Über Verwertung der Reibungskonstante zur Entscheidung von Konstitutionsfragen. Neuere Arbeiten von Gartenmeister,

Zeitschr. physik. Chem. 6, S. 524, 1890, und Handl und Přibram, ibid., 9, S. 529, 1892. Reibungskonstante von Lösungen Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 285, 1887; Reyher, ibid. 2, S. 744, 1888; Wagner, ibid. 5, S. 31, 1890; Lauenstein, ibid. 9, S. 417, 1892. Einfluss der Temperatur Grätz, Wied. Ann. 31, S. 25, 1888; Stoel, Phys. Revue 1, S. 513, 1892. Tabellen und ältere Litteratur, Landolt-Börnstein's Tabellen, S. 153, 1883.

V. Die Löslichkeit.

Die Löslichkeit wird entweder auf eine konstante Menge des Lösungsmittels oder — zweckmäfsiger — auf ein konstantes Gewicht oder ein konstantes Volumen der Lösung bezogen. Auch auf Molekülzahlen können die Angaben bezogen werden.

Die Bestimmung der Löslichkeit eines festen Körpers findet in der Weise statt, dafs das Lösungsmittel mit einem Überschusse der gepulverten Substanz wenigstens 2 bis 3 Stunden — bei konstanter Temperatur — geschüttelt oder gerührt wird.

Es empfiehlt sich die Anwendung des von Ostwald beschriebenen Thermostaten (S. 59). Der mit Lösungsmittel und dem zu lösenden Stoffe angefüllte Kolben wird in den Thermostaten eingesetzt, und alsdann mit Vorteil die Raabe'sche Turbine (S. 59) als Rührvorrichtung in Anwendung gebracht. Nach Klärung der im Thermostaten belassenen Lösung bedient man sich zum Absaugen einer bestimmten Lösungsmenge vorteilhaft der von Landolt angegebenen kleinen Pipette (Fig. 23). Die Pipette ist durch Glashütchen verschliefsbar. Erfolgt die Bestimmung der Löslichkeit bei höherer Temperatur, so mufs die Pipette vorgewärmt werden. Die Menge der Lösung wird durch zweimalige Wägung der Pipette festgestellt; um die gelöste Substanzmenge zu bestimmen, wird der Inhalt der Pipette in ein geeignetes Gefäfs gespült.

Fig. 23.

Über die Genauigkeit der Bestimmungen wird durch Parallelversuche entschieden. Die Beziehung der Löslichkeit und Temperatur zu einander wird gewöhnlich graphisch dargestellt.

Eine weitere Versuchsanordnung siehe Reicher und van Deventer, Zeitschr. physik. Chem. 5, S. 560, 1890; bei Ausführung einer gröfseren Anzahl von Löslichkeitsbestimmungen

siehe den Apparat Noyes, Zeitschr. physik. Chem. 9, S. 606, 1892, siehe auch Schröder ibid. 11, S. 453, 1893. Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Stoffe in Wasser mittelst des elektrischen Leitvermögens siehe F. Kohlrausch und Rose, Ber. Berl. Akad. 26, S. 453, 1893.

Löslichkeitstabellen: Landolt-Börnstein's Tabellen S. 154 u. f., 1883.

Löslichkeit von Salzen u. a.: Engel, Ann. chim. phys. (6) 17, S. 338, 1889; Meyerhoffer, Zeitschr. physik. Chem. 5, S. 97, 1890; Bodländer, ibid. 7, S. 315 und 358, 1891; Tresor, ibid. 7, S. 469 und Lobry de Bruyn, ibid. 10, S. 782, 1892.

Löslichkeit organischer Stoffe: Carnelley und Thomson, Journ. chem. Soc., S. 782, 1888.

Apparate zur Bestimmung der Absorption von Gasen:

Timofejew, Zeitschr. physik. Chem., 6, S. 141, 1890; L. W. Winkler, Ber. d. d. chem. Ges., 24, S. 89, 1891; Bohr und Bock, Wied. Ann., 44, S. 318, 1891.

Osmotischer Druck. Apparate: Adie, Journ. chem. Soc., S. 344, 1891; Tammann, Zeitschr. physik. Chem., 9, S. 103, 1892, und Walden, ibid. 10, S. 699, 1892.

Diffusion. Apparate: Scheffer, Zeitschr. physik. Chem., 2, S. 391, 1888; Chabry, Journ. der Phys. (2) 7, S. 115, 1888; Stefan, Wiener Monatshefte 10, S. 201, 1889; Wiedeburg, Wied. Ann., 41, S. 675; Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem., 10, S. 52, 1892 (daselbst weitere Litteraturangaben) und Abegg, 11, S. 249, 1893; Pickering, Phil. Mag. (5) 35, S. 127, 1892.

Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht. Neuere Literatur: Warder, Ber. d. d. chem. Ges. 14, S. 1361, 1881; Reicher, Lieb. Ann. 228, S. 257, 1885; Ostwald, Journ. pr. Chem. (2) 35, S. 112, 1887; Landolt, Ber. d. d. chem. Ges. 19, S. 1343, 1886; Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 109, 1887 u. 4, S. 226, 1889; Menschutkin, Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 611, 1887; 5, S. 589, u. 6, S. 41, 1890; Bull. Ac. Belg. (3) 31, S. 559, 1891; Konowalow, Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 63, 1887 u. 2, S. 6 u. 380, 1888; Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 127, 1888; Meyerhoffer, ibid, 2, S. 585; Spohr, ibid. 2, S. 194; Giersbach und Kessler, ibid. 2, S. 676; Will und Bredig, Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 2777, 1888; Krutwig, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 787, 1888; Burchard, ibid. 2, S. 796; Bonz, ibid. 2, S. 865; Lengfeld, Amer. Chem. Journ. 11, S. 40, 1889; Hecht, Conrad u. Brückner,

Zeitschr. physik. Chem. 3, S. 450, 1889; 4, S. 273, 1889; 5, S. 289, 1890 und 7, S. 274, 1891; Walker, ibid. 4, S. 319, 1889; Fulda, ibid. 6, S. 491, 1890; Montemartini Rendic. Acc. Lincei 6, S. 263, 1890; Evans Zeitschr. physik. Chem. 7, S. 337, 1891; Schükarew, ibid. 8, S. 76, 1891; Bugarsgky, ibid. 8, S. 398, 1891; Wildermann, ibid. 8, S. 661, 1891; 9, S. 13, 1892; Müller und Hausser, Compt. rend. 114, S. 549 u. 760, 1892; Henry, Zeitschr. physik. Chem. 10, S. 97, 1892; Uno Collan, ibid. 10, S. 130; Trevor, ibid. 10, S. 321, 1892; Hjelt, Ber. d. d. chem. Ges. 24, S. 1236, 1891.

VI. Die elektrische Leitfähigkeit von Flüssigkeiten.

I. Methode von F. Kohlrausch.[1]

Allgemeines über Apparat und Methode.

Die Methode von Kohlrausch beruht auf der Anwendung von Wechselströmen in Verbindung mit der Wheatstone'schen Brückenkombination.

Das Element E (Fig. 24) ist mit einem Induktionsapparat J verbunden, dessen Drähte mittelst vorhandener Klemmschrauben an den Enden der Meſsbrücke B befestigt sind.

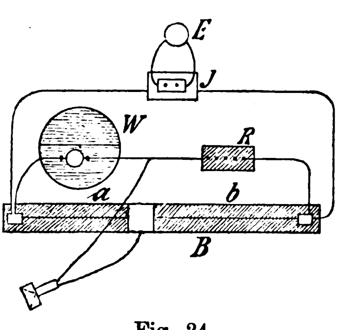


Fig. 24.

Der Stromkreis führt einmal über die Brücke selbst, auf welcher ein durch jene Klemmen gespannter Metalldraht die Leitung vermittelt, ferner durch den Theil der Leitung, in welchem sich der Flüssigkeitswiderstand W und der Vergleichswiderstand R befinden. Zwischen W und R ist an einer geeigneten Klemmschraube der eine Draht eines Telephons befestigt, dessen anderer Draht zu einem auf der Brücke beweglichen Metallschlitten führt.

---

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann., 6, S. 1 u. 145, 1879; 26, S. 161, 1885, u. 49, S. 225, 1893, sowie Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 560, 1888.

Wird bei geschlossenem Stromkreis das Element in Thätigkeit gesetzt, so kann man dem Schlitten einen solchen Ort auf der Brücke geben, dafs durch denjenigen Teil der Leitung, in welchen das Telephon eingefügt ist, kein Strom hindurchgeht.

Das die Stelle des Galvanometers bez. Dynamometers vertretende Telephon giebt hierüber Auskunft, indem dasselbe bei jener Stellung des Schlittens entweder vollständig schweigt, oder nur ein minimales Geräusch vernehmen läfst, dessen Intensität bei der geringsten Verschiebung des Schlittens nach beiden Seiten der Brückenskala zunimmt.

Bei dieser dem Tonminimum entsprechenden Stellung des Schlittens gilt die aus Kirchhoffs Regeln[1]) für die besprochene Stromverzweigung abgeleitete Proportion $W:R = a:b$.

W ist der Widerstand der Flüssigkeit mit Elektrodengefäfs, R der eingeschaltete Vergleichswiderstand; a und b bezeichnen die Skalenteile, welche bei jener Stellung des Schlittens auf der Brückenskala links und rechts abgeschnitten wurden. Der unbekannte Flüssigkeitswiderstand oder dessen reciproker Wert, die elektrische Leitfähigkeit läfst sich dann aus obiger Proportion nach S. 63 berechnen.

Nähere Beschreibung des Apparates.

Das Element. Ein kleineres Bunsen'sches Chromsäureelement genügt. Zur Herstellung von 1 l der Lösung werden 92 g pulveris. Kaliumbichromat (oder eine entsprechende Menge des leichter löslichen Natriumsalzes) mit 94 ccm konz. Schwefelsäure zu einem gleichförmigen Brei zusammengerieben, und alsdann unter Umrühren vorsichtig 900 ccm Wasser, bis zur vollständigen Lösung, hinzugefügt.

Der Induktionsapparat. Nach Ostwalds Vorschlage wählt man am besten einen der kleinsten zu medizinischen Zwecken verwandten Apparate. Durch Abfeilen des an der Feder des Unterbrechers befindlichen Eisenklotzes bis auf 1 oder 2 mm Stärke wird für möglichst schnelle Schwingungen der Feder gesorgt. Das Tonminimum des Telephons wird schärfer, wenn die verschiebbare Messingröhre aus dem Apparate entfernt wird.

Von der Art des angewandten Induktionsapparates, insbesondere von der Schnelligkeit des Stromwechsels[2]) hängt viel in Bezug auf die Schärfe der Telephoneinstellung ab; bei

---

[1]) **Ostwald**, allgem. Chem., I, S. 537, 1885, und **Kohlrausch**, Prakt. Phys., VII, S. 255, 1892.

[2]) **Kohlrausch**, Wied. Ann., 6, S. 8, 1879.

mangelnder Schärfe des Tonminimums prüfe man daher, falls nicht andere Gründe vorliegen (vgl. S. 58 u. 62), verschiedene Induktionsapparate.

Die Mefsbrücke.

Anstatt der von Kohlrausch vorgeschlagenen Brückenwalze[1]) kann man sich auch der gewöhnlich angewandten Mefsbrücke bedienen.

Die einfachste Form derselben[2]) (Fig. 25) stellt man sich in folgender Weise dar:

Ein trockenes, parallelepipedisches Brett von 110—120 cm Länge und 4—6 cm Breite ist mit einer in Millimeter geteilten Skala von Papier (oder Holz) beklebt. Der Skala entlang läuft der Metalldraht, welcher mittelst der Schrauben a (und a_1) am Ende des Brettes — locker — angezogen, und durch die genau mit dem Teilstrich 0 und 100 abschneidenden durch b und b' angeschraubten Messingstücke festgehalten wird. Diese letzteren Schrauben b und b' vermitteln auch die Befestigung der Drähte vom Induktionsapparate und den Widerständen.

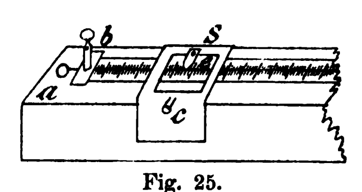


Fig. 25.

Der Brückendraht besteht aus Neusilber oder iridiumhaltigen Platin (etwa 0,2 mm Durchmesser). Ein Neusilberdraht giebt durch allmähliche Oxydation in chemischen Laboratorien Veranlassung zu unregelmäfsigen Geräuschen im Telephon; derselbe bedarf daher von Zeit zu Zeit einer Erneuerung.

Bei allen genauen Messungen soll der Draht vor der Benutzung auf seine Gleichförmigkeit geprüft und kalibriert werden. Es geschieht dies zweckmäfsig nach der Methode von Strouhal und Barus (vgl. S. 67).

Der Schlitten der Mefsbrücke S besteht in einfachster Form aus einem zweimal rechtwinklig umgebogenen Metallrahmen, mit einer kleinen Klemmschraube c für den Telephonanschlufs. Derselbe ist der Brücke derart angepafst, dafs eine leichte Führung möglich ist. Inmitten des Rahmens befindet sich die aus Neusilber hergestellte und den Kontakt mit

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann., 11, S. 653, 1880.

[2]) Eine etwas abgeänderte Form vgl. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem., 2, S. 562, 1888, desgl. Wiedemann und Ebert, Phys. Prakt., I, S. 385, 1890.

dem Brückendraht vermittelnde elastische Nadel *e*, deren vordere, abgeflachte Spitze so beschaffen ist, dafs stets ein — guter — Kontakt mit dem Drahte vorhanden, und eine Beschädigung desselben ausgeschlossen ist. Die Art des Kontakts ist für die Empfindlichkeit des Telephons von wesentlicher Bedeutung. [1])

Das Telephon. Die Auswahl des Telephons soll mit einiger Sorgfalt geschehen. Die Bell'schen Telephone erweisen sich als sehr geeignet. Ostwald empfiehlt als sehr empfindlich die Telephone von Ericsson in Stockholm.

Den Ungeübten stört zuerst das vom Induktionsapparat herrührende Geräusch; ein kleines Kügelchen oder etwas Watte im Ohr hilft aber leicht diesem Übelstande ab. Man lernt sehr bald auch ohnedies beide Geräusche zu unterscheiden.

Der Vergleichswiderstand.

Es genügen drei Widerstände von 10, 100 und 1000 Einheiten (Ohm oder Siemens). Zweckmäfsiger und weit bequemer ist aber die Anwendung eines vollständigen Widerstandskastens, dessen gröfster Widerstand = 2000 Siemens-Einheiten beträgt. Von der Anwendung noch gröfserer Widerstände wird besser abgesehen; man verwendet zweckmäfsiger verschiedene Elektrodenabstände. Die schärfsten Resultate ergeben im allgemeinen die mittleren Widerstände von 100 und 1000 Einheiten.

Die Widerstände sollen bifilar gewickelt sein [2]) und jährlich mindestens zweimal mit einem Normalwiderstand verglichen werden [3]); allenfalls kann man sich auch zuweilen damit begnügen, durch Untersuchung von Lösungen von bekanntem Leitvermögen den Apparat von Zeit zu Zeit auf seine Angaben zu prüfen.

Da die Widerstände mit der Temperatur sich ändern, so ist bei genauerer Bestimmung die kleine Temperaturkorrektion nicht zu vernachlässigen (siehe S. 64).

Die Elektrodengefäfse. Man benutzt zweckmäfsig, — je nach der Art der zu untersuchenden Flüssigkeit — drei verschiedene Gefässe:

1. Für Flüssigkeiten von besonders gutem Leitvermögen

---

[1]) Elsas Wied. Ann., 44, S. 668, 1891.

[2]) Über eine neue Art der Wickelung von Chaperon vgl. Elsas, Wied. Ann., 44, S. 675 u. 678, 1891 u. F. Kohlrausch ibid. 49, S. 233, 1893. Bei Benutzung derartig gewickelter Widerstände sollen noch Widerstände bis 30000 S.-E. brauchbar sein.

[3]) Derartige Prüfungen werden u. a. von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt.

(konzentrierte wässerige Lösungen von Salzen, Mineralsäuren und -basen).

Hier findet eines der von Kohlrausch[1]) benutzten Gefäfse (Fig. 26) Anwendung.

Zwei cylindrische Becher, welche sich nach unten verjüngen, sind durch ein Rohr von ca. 9 mm Durchmesser verbunden. Das Gefäfs fafst 12 bis 25 ccm Flüssigkeit. Die Elektroden bestehen aus Platin, und sind an einen Kupferdraht angelötet, welcher durch Deckel von Hartgummi hindurch geführt wird.

2. Für Flüssigkeiten von mittlerem Leitvermögen (verdünnte wässerige Lösungen von Salzen, Mineralsäuren und -basen, etwa $^1/_{32}$ bis $^1/_{1024}$ normal, ferner konzentrierte Lösungen vieler organischer Säuren und Basen).

Das Widerstandsgefäfs hat hier am besten die von Arrhenius angegebene Form (Fig. 27).

Zwei kreisförmige Platten aus starkem Platinblech von

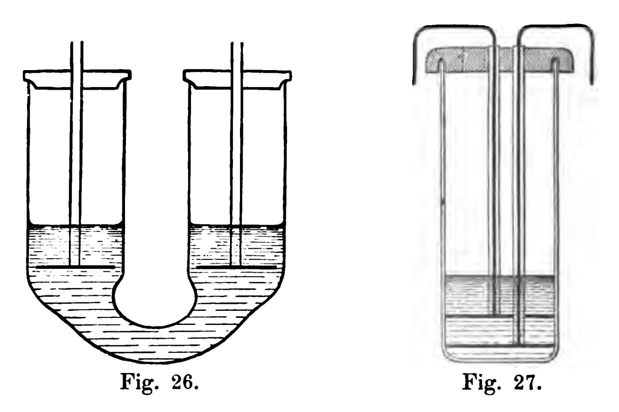


Fig. 26. Fig. 27.

3 bis 4 cm Durchmesser sind im Abstande von ca. 1,5 cm mittelst Silberlot und Borax an starke Kupferdrähte gelötet. Die Drähte sind von engen Glasröhren eingeschlossen, welche mit dickflüssigem Asphaltlack sorgfältig angefüllt sind. Namentlich ist auch die Fuge zwischen Glas und Platin gut mit Lack zu verschmieren. Die Drähte werden durch einen Deckel aus Hartgummi geführt, welcher mittelst einer eingedrehten Rille unverschiebbar mit dem cylindrischen Glasgefäfse verbunden ist. Hat man zwei solcher Gefäfse von 1 und 2 cm Elektrodenabstand zu Verfügung, so ist dies von Vorteil.

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. 6, S. 6, 1879.

3. Für Flüssigkeiten von schlechtem Leitvermögen (die meisten verdünnten Lösungen organischer Säuren und Basen, besonders aber die wässerigen Lösungen indifferenter organischer Stoffe, sowie die homogenen organischen Flüssigkeiten oder deren Gemische).

Man bedient sich hier sehr eng gestellter Elektroden von grofser Oberfläche, denen man zweckmässig die von Pfeiffer[1]) gewählte Form (Fig. 28) giebt:

Zwei Glasrohre R und R_1 von 3 und 3,6 cm äufserer Weite werden auf eine Länge von 13 cm, das engere Rohr auf der Aussen-, das weitere Rohr auf der Innenseite mit Platinblechen P_1 und P belegt.

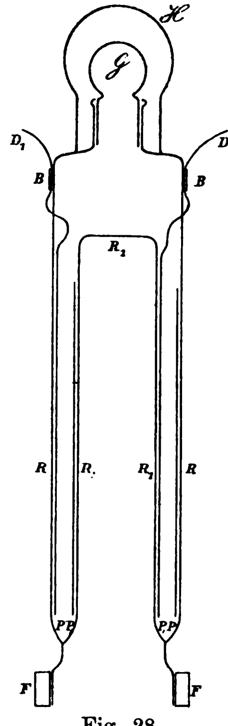


Fig. 28.

Das Platinblech mufs eine feste, unverschiebbare Hülle bilden. Es wird dies erreicht, indem man dasselbe auf der äufseren Glasfläche mit Platindrähten befestigt, während der andere Platincylinder in fertigem Zustande (mit Silber verlötet) in das weitere Rohr eingeschoben wird, und dort überall fest anliegen mufs. Sodann werden die beiden Röhren, nachdem das innere Rohr oben tubusartig zugeschmolzen, so ineinander gelegt, dass die beiden Platinflächen (welche hier wegen der Gröfse der Oberflächen nicht platiniert zu werden brauchen, siehe S. 58) sich als konzentrische Cylinder genau gegenüber stehen.

Die Röhren werden dann unten, wie aus der Figur ersichtlich ist, mit einander verschmolzen, und im entgegengesetzten Teil die äufsere Röhre zu einem engeren Halse ausgezogen, in welchen ein Glasstöpsel G eingeschliffen werden kann, der in Figur noch mit einer Glasglocke H überdeckt ist. D und D' bezeichnen die zu den Elektroden führenden bei B und B_1 eingeschmolzenen Platindrähte. Das ganze Gefäfs (30 cm hoch) ist, um demselben den nötigen Halt zu verleihen, durch unten eingeschmolzene Glasröhren in den schweren Messingfuss F eingekittet.

---

[1]) Pfeiffer, Wied. Ann. 25, S. 233, 1885.

Will man sich zunächst mit einem Widerstandsgefäfse begnügen, so beschränkt man sich am besten auf die von Arrhenius angegebenen Form (Fig. 27). Dieselbe genügt, namentlich bei Anwendung eines gröfseren Widerstandskastens, für die Mehrzahl der Flüssigkeiten.

Die Elektroden müssen stets eine genügend grofse Oberfläche haben, da bei zu kleiner Oberfläche bez. zu grofser Stromdichte häufig störende Polarisationserscheinungen auftreten; auch hängt für die Schärfe des Tonminimums viel von einer häufiger zu wiederholenden Platinierung der Oberfläche ab.[1])

Die Elektroden werden zu diesem Zweck in eine verdünntere, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Platinchlorid getaucht, und entweder der Strom einiger Elemente unter mehrmaligem Stromwechsel zwischen den Elektroden übergeführt, oder ein Stückchen Zink so lange mit den Platinflächen in Berührung gebracht, bis die Platten sich auf der inneren Seite mit einem sammetschwarzen Überzug von Platin bedeckt haben.

Nach Grotrian[2]) werden dann zweckmäfsig die gut platinierten Elektroden mit Wasserstoff gesättigt, indem dieselben als Kathode in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht werden. Notwendig ist jedenfalls die gute Platinierung.

Der Thermostat.

Wegen des grofsen Einflusses der Temperatur auf das Leitvermögen[3]) ist die Genauigkeit der Temperaturmessungen von besonderer Bedeutung.

Wenngleich Kohlrausch[4]) einen Einflufs der Flüssigkeitsbäder auf das Tonminimum beobachtet hat, und daher seine Bestimmungen in Luft bei Zimmertemperatur ausführt, dürfte doch die folgende im wesentlichen von Ostwald herrührende Anordnung (Fig. 30) der Bequemlichkeit halber vorzuziehen sein.

Das Elektrodengefäfs wird mittelst eines halbkreisförmigen Holzdeckels in ein aus emailliertem Eisenblech hergestelltes Wasserbad A von 10 bis 20 l Inhalt eingeführt.

---

[1]) Kohlrausch, Pogg. Ann. 148, S. 143, 1873 u. ibid. 49, S. 235, 1893.

[2]) Wershofen, Zeitschr. physik. Chem., 5, S. 486, 1890.

[3]) Einem Grade Celsius entspricht bei den meisten Elektrolyten ein Unterschied von etwa 2 Proz. des Leitvermögens.

[4]) Kohlrausch, Wied. Ann. 26, S. 172 u. 184, 1885; auch weist Kohlrausch an derselben Stelle darauf hin, dafs das Telephon wegen den magnetischen Fernwirkungen dem Induktionsapparat nicht zu nahe gebracht werden darf. Vgl. auch Kohlrausch, Wied. Ann. 49, S. 242 u. 247, 1893.

An diesem Wasserbade wird, in der aus Fig. 30 ersichtlichen Weise der nach gewöhnlichem Prinzip konstruierte Thermoregulator *B* befestigt.

Derselbe besteht aus einem U-förmigen Rohre und einem mittelst Kautschukstöpsel in demselben befestigten, nicht zu kleinen cylindrischen Rohre *C*. Dieses Rohr (Fig. 30) wird mit Öl oder einer konzentrierten Chlorcalciumlösung gefüllt, und hierauf mit dem U-Rohr Fig. 29 verbunden. Durch den Trichter werden sodann hinreichende Mengen Quecksilber eingeführt, und darauf unter passendem Neigen des U-Rohres die Luft in dem Teile zwischen Quecksilber und Trichter durch Öl bez. Chlorcalciumlösung vollständig ersetzt. Der Gaszuflufs und Austritt ist durch die Richtung der Pfeile angedeutet. Der gröfseren Empfindlichkeit wegen ist das innere Gaszuflufsrohr gerade abgeschnitten. Eine sehr kleine seitliche Öffnung in demselben verhindert das Auslöschen der Flamme. Durch Zuflufs oder Entnahme von Flüssigkeit mittelst des Trichters kann man den Quecksilberstand in der Nähe der Gaszuflufsröhre so regulieren, dafs eine Einstellung auf die verschiedensten Temperaturen ermöglicht wird.



Fig. 29.

Als Rührvorrichtung kann man sich der Windmühle von Ostwald[1]) bedienen. Es ist vorteilhaft, in diesem Falle die Flügel aus dünnem Aluminiumblech herzustellen.

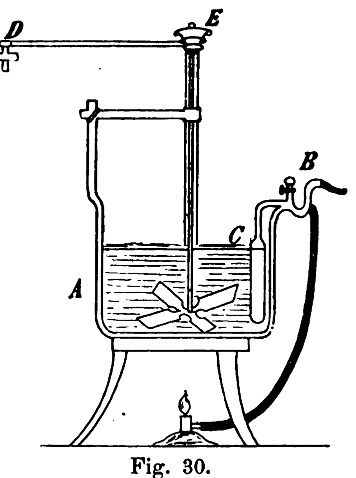


Fig. 30.

Zweckmäfsiger erscheint mir aber im allgemeinen die Anwendung der Raabe'schen Turbine. Die überall käufliche Turbine *D* ist unter guter Ölung aller Apparatenteile mittelst Peitschenschnur mit einer auf einer Messingführung laufenden Doppelrade *E* verbunden. Von *E* erfolgt die Übertragung auf ein kleineres

[1]) Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 565, 1888.

Rad, oder wie in Figur direkt auf den Rührer, einem Glasstabe, welcher, mit *E* fest verbunden, am unteren Ende mit Glas- oder Holzschaufeln versehen ist, und in einer gut geölten weiteren Führung aus Glasrohr sich bewegt. Die Anwendung dieses Thermostaten ermöglicht es, die Temperatur bis auf 0,05° konstant zu erhalten. Bei Temperaturen von 50° und darüber wird das Wasser mit einer Paraffinschicht übergossen; für Temperaturen von oberhalb 80° bedient man sich entsprechend abgeänderter Thermostaten, wie dieselben u. a. von Bersch[1]) beschrieben wurden.

Die Kontakte. Die Verbindung der verschiedenen Apparatenteile erfolgt durch möglichst starke und kurze übersponnene Kupferdrähte, die an geeigneten Metallklemmen befestigt sind. Ein guter Kontakt ist überall dringend erforderlich. Die Kontaktstellen der Drähte und Klemmen sind daher mittelst Feile und Schmirgelpapier von Zeit zu Zeit sorgfältig zu reinigen, die Klemmen gut anzuziehen, die Stöpsel des Rheostaten fest einzusetzen, und die Nadel des Schlittens mit dem Brückendraht in guten Konstakt zu bringen. Der Konstakt mit den Elektrodendrähten wird mittelst kleiner Quecksilbernäpfchen hergestellt, die ebenso wie das Elektrodengefäſs in Öffnungen des Holzdeckels des Thermostaten eingesetzt sind. Der Kupferdraht der Elektroden wird gut abgerieben, mit Salzsäure befeuchtet und in das Quecksilber eingetaucht.

Die Beschaffenheit der Flüssigkeiten.

Das Wasser. Bei der Feststellung des Leitvermögens handelt es sich in erster Linie um wässerige Lösungen; es ist daher zunächst auf die Herstellung des angewandten Wassers besondere Sorgfalt zu verwenden. Je nach der Art der Destillation und Aufbewahrung zeigt das Wasser sehr verschiedene Werte des Leitvermögens, obwohl das ganz reine destillierte Wasser voraussichtlich kein eigenes, oder ein überaus minimales Leitvermögen besitzt.

Das reinste von Kohlrausch in Platinapparaten hergestellte Wasser hatte das Leitvermögen $k = 0{,}25 \cdot 10^{-10}$, bezogen auf Quecksilbereinheiten von $0^0 = 10^8$; doch wird man sich im allgemeinen mit Wasser von $k = 1 \cdot 10^{-10}$ bis $2 \cdot 10^{-10}$ begnügen können. Über die Bedeutung von k siehe S. 64.

Die Destillation des Wassers erfolgt nach Kohlrausch in Destillierapparaten mit verzinntem Schlangen-

---

[1]) Bersch, Zeitschr. physik. Chem. 8, S. 384, 1891.

rohr.[1]) Solches Wasser bewahrt (oder vermindert) sein Leitvermögen, falls es in Glasflaschen gebracht wird, welche schon längere Zeit für destilliertes Wasser in Gebrauch sind.

Bei Untersuchungen sehr gut leitender Flüssigkeiten (konzentrierter Salzlösungen etc.) ist die Korrektion[2]) für das Leitvermögen des angewandten Wassers zu vernachlässigen; bei verdünnten Salzlösungen, und anderen weniger gut leitenden wässerigen Flüssigkeiten ist dagegen stets vorerst das Leitvermögen des Wassers, wie das einer Lösung zu bestimmen und (siehe S. 63) in Anrechnung zu bringen. Bei Lösungen schlecht leitender (beisp. indifferenter) organischer Stoffe ist die leider nur mangelhaft ausführbare Korrektion so grofs, dafs auch bei grofser Schärfe des Tonminimums eine — genauere — Feststellung des Leitvermögens hier nicht möglich ist.

Die Lösungen. Die angewandten Substanzen müssen rein sein, da die Werte des Leitvermögens oft schon von sehr geringen Verunreinigungen beeinflufst werden.

Das Leitvermögen wird bei Säuren, Basen und Salzen auf die Anzahl der Äquivalente im Liter der Lösung bezogen. Ostwald bezeichnet mit $v = 32, 64 \ldots . 1024$ solche Konzentrationen, welche $^1/_{32}, ^1/_{64} \ldots ^1/_{1024}$ Äquivalentgewicht in Grammen im Liter der Lösung enthalten. Man begnügt sich für chemische Zwecke meist mit Untersuchung der Lösungen von $v = 32$ bis $v = 1024$.

Die Einführung der (möglichst vorgewärmten) Lösungen in das Elektrodengefäfs erfolgt am besten in bereits fertigem Zustande derselben; doch kann die Herstellung der verschiedenen Verdünnungen auch (allerdings etwas weniger genau) im Widerstandsgefäfs selbst vorgenommen werden, indem man mit geeigneten Pipetten successive immer die Hälfte der Lösung entfernt, und durch gleiche Mengen vorgewärmtes Wasser ersetzt. Man gelangt so zu der doppelten, vierfachen, achtfachen Verdünnung etc.

Sämmtliche Lösungen müssen im frischen Zustande untersucht werden, denn das Leitvermögen von Lösungen der meisten organischen Stoffe, ja selbst vieler Mineralsalze, Säuren und Basen zeigt oft schon nach 24 Stunden aus meist noch

---

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. 26, S. 170, 1885; vgl. auch Kohlrausch und Grotrian, Pogg. Ann. 154, S. 3, 1875; Kohlrausch, Wied. Ann. 6, S. 36 und 49, 1879 und 11, S. 653, 1880. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 8, S. 120, 1891 erhielt Wasser von $k = 2 \cdot 10^{-10}$ durch einfaches Ausfrierenlassen des gewöhnlichen destillierten Wassers; vgl. auch van't Hoff und Reicher, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 778, 1888.

[2]) Kohlrausch, Wied. Ann. 26, S. 191, 1885.

unbekannten Gründen einen (zuweilen wesentlich) veränderten Wert.[1])

Bei verdünnten Lösungen von Säuren und Basen (HCl, H_2SO_4, $C_2H_4O_2$, KOH, NaOH, NH_3) hat Kohlrausch[2]) eine sehr beachtenswerte anfängliche Absorption dieser Stoffe an den Elektroden festgestellt, welche anscheinend bei Neutralsalzen nicht auftritt. Diese Absorption bewirkt, daſs erst nach einiger Zeit eine völlige Konstanz des Tonminimums erreicht wird. Sollte diese Erscheinung allgemeinerer Natur sein, und es sich dabei um wesentlichere Konzentrationsänderungen der Flüssigkeiten handeln, so könnten nur, wie auch Kohlrausch vorschlägt, gröſsere Widerstandsgefäſse von ca. 500 ccm Inhalt dem Übelstande abhelfen.

Die Ausführung der Messungen.

Sobald die Flüssigkeit die Temperatur des Thermostaten angenommen hat, setzt man das Element in Thätigkeit, und giebt dem Schlitten eine solche Stellung, daſs das Telephon schweigt, oder ein scharfes Tonminimum vernehmen läſst, während bei der geringsten Verschiebung nach beiden Seiten hin die Intensität des Tones wächst. Im allgemeinen soll die Einstellung so scharf geschehen, daſs die beiden Skalenpunkte, in denen ein Ansteigen des Tones deutlich hörbar wird, nicht um mehr als 2 mm auseinanderliegen. Die Mitte zwischen diesen beiden Punkten ist der gewünschte Ort, der sich nach einiger Übung leicht bis auf 0,2—0,3 mm genau bestimmen läſst. Die Widerstände sind so einzuschalten, daſs der gesuchte Skalenpunkt möglichst in die Mitte der Meſsbrücke fällt; hier bewirkt eine fehlerhafte Einstellung um 0,3 mm einen Fehler in den Werten der Leitfähigkeit von etwa 0,1 Prozent.

Jede Bestimmung ist unter Einschaltung verschiedener Widerstände zu wiederholen, und hieraus der Mittelwert den Berechnungen zu Grunde zu legen.

Eine Undeutlichkeit des Tonminimums kann, wie bereits angedeutet wurde, die verschiedensten Ursachen haben. Meist hilft eine erneute Platinierung der Elektroden dem Übelstande ab; zuweilen ist eine Vergröſserung der Elektrodenflächen nötig, für welche je nach der Konzentration und Natur der Lösung sowie Gröſse des eingeschalteten Widerstandes sehr verschiedene Minimalgröſsen erforderlich sind; oft auch thut ein schnellerer Stromwechsel gute Dienste, und in vielen Fällen

---

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. 26, S. 175, 1885.
[2]) Kohlrausch, ibid., 26, S. 220, 1885.

liegt der Grund in der Gröfse des Widerstandes. Die mittleren Widerstände von 100 bis 1000 Quecksilbereinheiten geben im allgemeinen die besten Resultate.

Bei einiger Übung ist es leicht möglich, 10 bis 12 Lösungen innerhalb einer Stunde zu untersuchen.

Berechnung.

Die Messungen für chemische Zwecke beschränken sich in neuerer Zeit fast allgemein auf die Feststellung der molekularen Leitfähigkeit, als deren Mafs die Konstante μ (oder λ nach Kohlrausch) angesehen wird. Vgl. über die Bedeutung dieser Konstanten Ostwald, Allgem. Chem., II. Aufl. Bd. 2, S. 640 u. f. 1893 und Kohlrausch, Wied. Ann. 6, S. 152, 1879 und 26, S. 163, 1885.

Die Berechnung von μ erfolgt nach der Formel:

$$\mu_v = \gamma \frac{v\,b}{r\,a},$$

oder bei wässerigen Lösungen unter Berücksichtigung der eigenen Leitfähigkeit des angewandten Wassers nach der Formel:

$$\mu_v = v\,\gamma \left(\frac{b}{a\,r} - \frac{b_w}{a_w\,r_w}\right).$$ [1]

Hier bezeichnet

μ die molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung v;

v das Volumen in Litern, welches ein Grammäquivalent[2] des Elektrolyten enthält;

a die linke;

b die rechte Drahtlänge bis zur Kontaktschneide;

a_w und b_w die entsprechenden Längen bei der Bestimmung mit Wasser;

r und r_w die Widerstände in Quecksilbereinheiten bei der Untersuchung der Lösung bez. des Wassers;

γ die Widerstandskapazität des Mefsgefäfses.

Um die Widerstandskapazität des Gefäfses zu bestimmen, d. h. den Widerstand, welchen eine Flüssigkeit vom Leitver-

---

[1] Die Formel folgt (vgl. die Bedeutung von γ) unmittelbar aus der S. 53 aufgestellten Proportion. Doch soll nicht verschwiegen werden, dafs die Korrektion für Wasser (vgl. Kohlrausch, Wied., 26, S. 191, 1885) etwas gewagt erscheint, weshalb auch für sehr schlecht leitende Lösungen die Werthe μ sehr zweifelhaft werden.

[2] Besser wäre es, wenn ganz allgemein das Leitvermögen auf Gramm-Molekulargewichte des gelösten Stoffes bezogen würde, da eine Trennung von Säuren, Basen, Salzen einerseits, indifferenten Stoffen andererseits unmöglich ist.

mögen 1 in dem Gefäfs zeigen würde, benutzt man eine Flüssigkeit, deren Leitfähigkeit besonders genau festgestellt wurde. $^1/_{50}$ normale Chlorkaliumlösung, welche lange Zeit unverändert aufzubewahren ist, hat nach Kohlrausch bei 18° die molekulare Leitfähigkeit 112,2 bei $25^0 = 129{,}7$. Diese Werte, in obige Gleichung eingesetzt, ergeben den Wert für die Konstante γ. Für schlechter leitende Flüssigkeiten bez. enggestellte Elektroden nimmt man besser eine genauer untersuchte Lösung von geringem Leitvermögen. Es wurden beispielsweise Bernsteinsäurelösungen vorgeschlagen.

Das molekulare Leitvermögen μ ist bei 25° nach Ostwald[1])

v	16	32	64	128	256	512	1024	2048;
μ	11,40	16,03	22,47	31,28	43,50	59,51	81,64	109,50.

Andere Vorschläge siehe Kohlrausch, Wied. Ann. 6, S. 49 und 50, 1879 und Kohlrauch, Prakt. Phys. VII, S. 304, 1892.

Die Reduktion der spezifischen Leitfähigkeit k auf die Einheiten von μ ist hier gegeben durch die Beziehung $\mu = 10^7 k \cdot v$, wo μ und v die obige Bedeutung haben (vgl. Ostwald, Journ. prakt. Chem. N. F. 33, S. 353, 1886.

Das Verhältnifs a/b ergiebt sich für einen Draht von 1 m Länge aus Tabellen von Obach. Auf S. 223 befindet sich eine Abkürzung dieser Tabellen.

War der Widerstand des Drahtes nicht gleichmäfsig, so ist vorerst auf Grund der vorgenommenen Kalibrierung (S. 67) eine entsprechende Korrektur an obigem Werte anzubringen.

Auch der Widerstand r bedarf einer geringen Korrektur. Bei den meist üblichen Neusilberdrähten kann man auf 1° Temperaturzunahme eine Erhöhung des Widerstandes um durchschnittlich 0,0004 Teile des Gesammtwertes annehmen. Hiernach wäre die erforderliche Reduktion auf Quecksilbereinheiten von 0° leicht auszuführen.

Will man (was nicht in allen Fällen berechtigt sein dürfte) den Wert μ_∞ (d. h. die mol. Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung), soweit derselbe sich nicht durch direkte Beobachtung ergiebt, indirekt feststellen, so vgl. Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 843, 1888; desgl. über Berechnung der Ostwald'schen Konstante

$$K = \frac{m^2}{(1-m)\,v} \cdot 100$$

(siehe Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 278, 1888).

---

[1]) Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 3, S. 272, 1889.

Die Werte von μ werden im allgemeinen für die Temperatur von 25° bestimmt (die Messungen von Kohlrausch beziehen sich auf 18° C.). Über die Feststellung des Temperatureinflusses bez. Berechnung des Temperaturkoeffizienten vgl. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, S. 14, 1879 und 26, S. 222, 1885. Erfolgen die Bestimmungen bei höheren Temperaturen, so ist auf die durch Glasauflösung bewirkten Fehler Rücksicht zu nehmen. Es ist daher zweckmäſsig, das Elektrodengefäss vorher mehrfach mit Wasser auszukochen. Vgl. Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 4, S. 96, 1889; Krannhals, ibid. 5, S. 251, 1891, und Sack, Wied. Ann. 43, S. 212, 1891.

Über Berechnung der Jonengeschwindigkeiten und Überführungszahlen aus dem Leitvermögen vgl. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, S. 160, 1879, und 26, S. 170, 1885; ferner Löb und Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 948, 1888; Kistiakowsky, ibid. 6, S. 105, 1890, und Bein, Wied. Ann. 46, S. 29, 1892.

In Frankreich wird anstatt der Methode von Kohlrausch meist ein anderes Verfahren angewandt (Lippmanns Kapillarelektrometer vgl. Wiedemann, Elektrizität I, S. 468 und 480, 1882; Compt. rend. 83, S. 192, 1876, und Ann. chim. phys. (6) 3, S. 439, 1884 und ibid. (6) 23, S. 5, 1891).

Die Verwertung der Leitfähigkeit.

Organische Flüssigkeiten und deren Gemische zeigen im allgemeinen so kleine Werte des Leitvermögens[1]), dass hier diese Konstante vorläufig von geringerer Bedeutung ist. Dasselbe gilt für die wässerigen Lösungen der meisten indifferenten Stoffe; hier erschwert die mangelhafte Korrektion für die Leitfähigkeit des Wassers die Möglichkeit einer genaueren Bestimmung.

Von besonderer Bedeutung wird das Leitvermögen in chemischer Richtung für die wässerigen Lösungen unorganischer wie organischer Salze, Säuren und Basen.

1. Die Konstante der molekularen Leitfähigkeit ist in auſserordentlichem Maſse — konstitutiver — Natur, d. h. von der Atomverkettung abhängig. Selten zeigen isomere Verbindungen gleiche Werte des Leitvermögens. Auch in stereochemischer Hinsicht sind wichtige Entscheidungen möglich. Vgl. über die Beziehungen des Leitvermögens zur Konstitution Ostwald, Journ. prakt. Chem. N. F. 30, S. 93 und 225, 1884; 31, S. 433, und 32, S. 300, 1885; 33, S. 352, 1886;

[1]) Walden, Zeitschr. physik. Chem. 8, S. 434, 1891.

Zeitschr. physik. Chem.: Ostwald 1, S. 74 und 97, 1887; 3, S. 170; ibid. S. 241; ibid. S. 369, 1889; Bethmann, 5, S. 385, 1890; Bader, 6, S. 289, 1890; Walden, 8, S. 453, 1891; 10, S. 563 und 638, 1892; Berthelot, Compt. rend. 102, S. 46, 1891, und Ann. chim. phys. (6) 23, S. 5, 1891.

2. Die Bestimmung des Leitvermögens gestattet in den meisten Fällen eine Feststellung der Basizität der Säuren. Die Differenz der Werte μ_{1024} und μ_{32} ($v = 1024$ bez. 32) beträgt:

für einbasische Säuren $\varDelta$ = ca. 10
„ zweibasische „ $\varDelta$ = 18—20
„ dreibasische „ $\varDelta$ = 28—31
„ vierbasische „ $\varDelta$ = ca. 40
„ fünfbasische „ $\varDelta$ = ca. 50

Vgl. Walden, Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 529, 1887, und 2, S. 19, 1888, und Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 901, 1888.

3. Die aufserordentliche Empfindlichkeit in der Feststellung dieser Konstante und die grofsen Unterschiede derselben für verschiedene Stoffe ermöglichen:

a) die Feststellung oft sehr geringer Verunreinigungen bestimmter Stoffe (beispielsweise des Wassers, S. 60);

b) sehr scharfe Konzentrationsbestimmungen, oft in gröfsten Verdünnungen, vgl. Kohlrausch, Ber. d. d. chem. Ges. 24, S. 3560, 1891;

c) die annähernd quantitative Bestimmung geringer Mengen guter Elektrolyte in Gemischen oder Lösungen von selbst grofsen Mengen schlecht oder nicht leitender Stoffe vgl. Fock, Fresen. Zeitschr. 28, S. 1, 1889, und 29, S. 35, 1890, und Reichert, ibid. 28, S. 7, 1889; Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 9, S. 510, 1892.

d) Die Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Körper in Wasser: F. Kohlrausch und Rose, Ber. Berl. Akad. 26, S. 453, 1893.

4. Das Leitvermögen ist von besonderem Interesse wegen seiner nahen Beziehungen zu vielen andern Eigenschaften, beispielsweise Reaktionsgeschwindigkeit, Dissociationserscheinungen, Gefrierpunkt, Dampfspannung, Diffusion, Kapillarität, Reibung etc. Vgl. Ostwald, Grundriss d. allgem. Chem. II, S. 363 u. f., 1890; sowie zahlreiche Abhandlungen, Zeitschr. physik. Chem. Bd. 1—10; besonders van't Hoff, ibid. 1, S. 481, 1887; Arrhenius, ibid. S. 631 das. Berechnung des Koeffizienten *i*. Betreffs der Schlüsse über die Konstitution der Lösungen sind die Ansichten noch nicht hinreichend geklärt.

Messung elektromotorischer Kräfte: Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S. 311 u. f., 1892; Wiedemann und Ebert, Phys. Prakt. I, S. 395 u. f., 1890; Ostwald, Lehrb. Allgem. Chem. II, S. 808, 1893; ferner Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 403, 1887; Behrend, ibid. 11, S. 469, 1893 u. Brandenburg, ibid. 11, S. 552.

Messung der Stromstärke: Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S. 262 u. f., 1892; Wiedemann und Ebert, Phys. Prakt. I, S. 403, 1890; Glazebrook und Schaw, Phys. Prakt. I, S. 387, 1888.

2. Kalibrierung eines Drahtes (Methode von Strouhal und Barus).[1]

Es sei (Fig. 31) E ein Element, AMB die Brücke mit dem zu kalibrierenden Draht; I, II, III, IV, V seien eine Anzahl annähernd gleich grofser Vergleichswiderstände, welche auf einfachem Wege in folgender Weise erhalten werden:

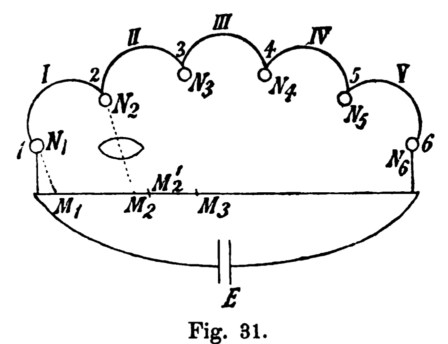


Fig. 31.

Ein Neusilberdraht von passender Dicke und Länge wird in n, in Figur $= 5$ nahezu gleiche Teile zerlegt, welche zweckmäfsig an kurze dicke amalgamierte Kupferdrähte gelötet werden. Die Verbindung der Drähte wird durch die Quecksilbernäpfchen 1, 2, 3 . . . hergestellt; der Kontakt $A-1$ und $B-6$ wird durch Stücke dicken Kupferdrahtes vermittelt.

Taucht man jetzt das eine Drahtende N eines durch ein empfindliches Spiegelgalvanoskop gehenden Drahtes MN nach einander in die Näpfe 1 und 2, so wird man zwei Skalenpunkte M_1 und M_2 auf der Brücke bestimmen können, welche so liegen, dafs das Galvanometer keinen Ausschlag giebt. Wird nunmehr Draht I und II vertauscht, so dass I sich an Stelle von II befindet, und alsdann der Draht NM in 2 und 3 eingesetzt, so findet man auf der Brücke wiederum zwei Punkte M'_2 und M_3 so gelegen, dafs das Galvanometer keinen Strom anzeigt.

[1]) Strouhal und Barus, Wied. Ann. 10, S 326, 1880.

Läſst man dann den Draht I weiter vorrücken, indem derselbe gegen III vertauscht wird, taucht N in 3 und 4, so findet man auf der Brücke zwei Punkte M'_3 und M_4 von den gewünschten Eigenschaften etc.

Auf diese Weise werden auf der Brücke n im vorliegenden Falle = 5 Strecken $M_1 M_2$; $M'_2 M_3$; $M'_3 M_4$ . . . abgeschnitten, welche bei obiger Anordnung des Stromkreises alle demselben Widerstande I proportional sind.

Bezeichnet man diese Länge von gleichem Widerstand in Skalenteilen mit a_1; a_2; a_3 . . . a_n, so ist die mittlere Länge

$$= \frac{a_1 + a_2 + a_3 + \ldots a_n}{n}.$$

Es sei nun die Brückenskala von 1000 mm Länge und die Anzahl der Widerstände = n so gewählt, daſs $a = 1000/n$ eine ganze Zahl ist, dann werden obige Gröſsen $a_1\ a_2\ a_3 \ldots$ sich nur um die sehr kleinen Gröſsen $\delta_1\ \delta_2\ \delta_3 \ldots$ von dem Kalibrierungsintervall a unterscheiden.

Es sei

$$\begin{aligned} a_1 &= a + \delta_1 \\ a_2 &= a + \delta_2 \\ &\vdots \\ a_n &= a + \delta_n \end{aligned}$$

und ebenso der Mittelwert der gefundenen Widerstände

$$\frac{a_1 + a_2 + \ldots a_n}{n} = a + \alpha.$$

Dann ist

$$\alpha = \frac{\delta_1 + \delta_2 + \ldots \delta_n}{n}$$

und daher die Korrektionstabelle des Drahtes

$$\begin{array}{lll} \text{von } 0 - a & \alpha - \delta_1 & \\ \text{,, } a - 2a & \alpha - \delta_2 & \\ \text{,, } 2a - 3a & \alpha - \delta_3 & \text{etc.} \\ \vdots & & \end{array}$$

Durch Summation erhält man

$$\begin{array}{llll} \text{bei } a & \text{Korrektion} & \alpha - \delta_1 & \\ \text{,, } 2a & \text{,,} & 2\alpha - \delta_1 - \delta_2 & \\ \text{,, } 3a & \text{,,} & 3\alpha - \delta_1 - \delta_2 - \delta_3 & \text{etc.} \end{array}$$

Für genauere Zwecke wird man sich nicht mit fünf Vergleichswiderständen begnügen, sondern $n = 10$ oder 20 wählen. Durch graphische Darstellung der Korrektionen und Skalenlängen läſst sich dann leicht die Korrektion für jeden Skalen-

punkt bestimmen. Anstatt konstanter Ströme und Galvanometer wird man zweckmäfsiger bei der Kalibrierung Wechselströme mit Telephon[1]) anwenden. Gröfsere Schwankungen der Zimmertemperatur können zu Fehlern Veranlassung geben.

VII. Die Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist die Änderung der Längeneinheit eines Körpers bei 0° für die Temperaturänderung von 1°.

Der kubische Ausdehnungskoeffizient ist die Änderung der Volumeneinheit bei 0° für die Temperaturänderung von 1°.

Der kubische Ausdehnungskoeffizient eines Körpers ist sehr angenähert = dem dreifachen Werte des linearen Ausdehnungskoeffizienten $\beta_c = 3\,\beta_l$.

Der Ausdehnungskoeffizient nimmt meist mit der Temperatur zu. Man versteht unter dem mittleren Ausdehnungskoeffizienten einer Flüssigkeit für das Temperaturintervall $t_1 - t$ die Änderung der Volumeneinheit für 1°, unter der Voraussetzung, dafs die Ausdehnung für jenes Temperaturintervall gleichmäfsig erfolgt. Über den wahren Ausdehnungskoeffizienten vgl. Ostwald, Lehrb. Allgem. Chem., II. Aufl. Bd. 1, S. 279, 1891.

Die Ausdehnung fester Körper vgl. Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S. 95, 1892, und Wiedemann und Ebert, Physik. Prakt., S. 134, 1890.

Die Ausdehnung der Gase Wiedemann und Ebert, ibid. S. 78 u. f.

Bestimmung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Flüssigkeit.

Sind s und s_1 die spezifischen Gewichte, v und v_1 die Volumina einer Flüssigkeit bei den Temperaturen t und t_1,

[1]) Ostwald, Lehrb. Allgem. Chem. II, S. 629, 1893.

und ist α ihr kubischer Ausdehnungskoeffizient, so gelten die Gleichungen: $v_1 = v[1 + \alpha(t_1 - t)]$ oder

$$\alpha = \frac{v_1 - v}{v(t_1 - t)}$$

und ebenso

$$\alpha = \frac{s - s_1}{s_1(t_1 - t)}.$$

Der kubische Ausdehnungskoeffizient läfst sich hiernach für das betreffende Temperaturintervall aus zwei Bestimmungen der Dichtigkeit oder des spezifischen Volumens berechnen, umgekehrt die Werte v_1 und s_1, wenn v und s sowie α bekannt sind.

Gewöhnlich erfolgt die Berechnung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten α einer Flüssigkeit nach der Gleichung[1]):

$$\alpha = 3\beta\frac{p}{p_1} + \frac{1}{t_1 - t}\,\frac{p - p_1}{p_1}.$$

Hier sind p und p_1 die Flüssigkeitsgewichte, welche ein Pyknometer (Fig. 32 oder Fig. 33)[2]) bei der Temperatur t und der höheren Temperatur t_1 enthält; 3β ist der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases. Ist demnach 3β bekannt, so genügen zwei Wägungen des Pyknometers nach Erwärmung auf die Temperaturen t und t_1 zur Bestimmung von α.

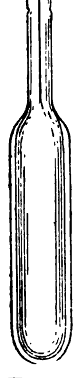


Fig 32.

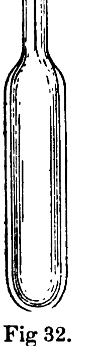
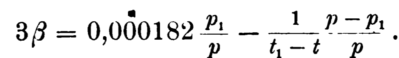


Fig. 33.

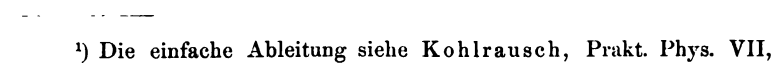
Für die gewöhnlichen Glassorten kann 3β durchschnittlich $= 0{,}000025$, für Jenaer Glas sehr angenähert $= 0{,}0000237$ gesetzt werden.

Soll 3β besonders bestimmt werden, so wird das Pyknometer Fig. 32 oder Fig. 33 mit reinem Quecksilber gefüllt, und nach Erwärmung auf zwei verschiedene Temperaturen gewogen. Setzt man den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers $= 0{,}000182$, so ist nach obiger Formel



$$3\beta = 0{,}000182\frac{p_1}{p} - \frac{1}{t_1 - t}\,\frac{p - p_1}{p}.$$

Die Füllung des Pyknometers erfolgt, indem man die Spitze desselben in ausgekochtes Quecksilber eintaucht; durch vor-



[1]) Die einfache Ableitung siehe Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S. 97, 1892.

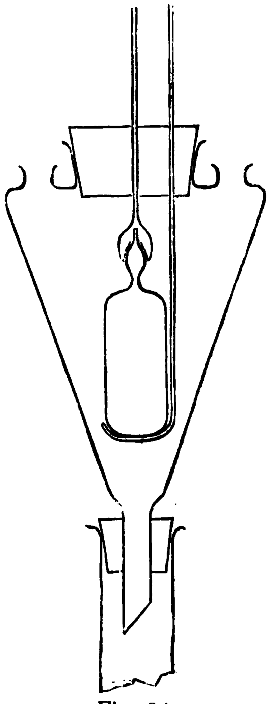
[2]) Auch die in Abschnitte über spezifisches Gewicht beschriebenen Pyknometer sind anwendbar.

sichtiges abwechselndes Erwärmen und Abkühlen des Pyknometers, wobei schliefslich das Quecksilber zum Sieden erhitzt wird, erreicht man die vollständige Füllung.

Wurde das Pyknometer Fig. 32 benutzt, so wird dasselbe alsdann in einem Thermostaten (S. 59) auf zwei verschiedene Temperaturen erwärmt.

Das Pyknometer Fig. 33 wird dagegen in der aus Fig. 34 (= 1/2 natürl. Gröfse) ersichtlichen Anordnung im Dampfe von siedendem Äther und Wasser erhitzt. (Methode von R. Schiff.[1])

Das Pyknometer wird mittelst eines eisernen Löffels in ein birnförmiges Gefäfs eingesetzt, welches durch die Dämpfe der im unteren Kochkolben siedenden Flüssigkeit erwärmt wird. Das Pyknometer trägt einen aufgeschliffenen Helm mit Glasröhre, dessen Form aus der Figur ersichtlich ist, und in dessen untere Vertiefung die aus dem Pyknometer austretende Flüssigkeit einfliefst. Die seitlichen Öffnungen des Kolbenaufsatzes sind für Thermometer und Rückflufskühler bestimmt.


Fig. 34.

Aus dem Quecksilbergewichte des Pyknometers nach Erhitzung in siedendem Äther ergiebt sich[2]) das Volumen des Gefäfses bei etwa 34°, und aus der zweiten Wägung nach Erhitzung in Wasserdampf der Ausdehnungskoeffizient 3β. Das Volumen bei 0°, v_0 kann dann annähernd nach der Formel

$$v_0 = \frac{v_t}{1 + 3\beta \cdot t}$$

berechnet werden.

Ist der Ausdehnungskoeffizient des Gefäfses bekannt, so berechnet sich der kubische Ausdehnungskoeffizient α der zu untersuchenden Flüssigkeit nach S. 70. Man erhitzt das gefüllte Pyknometer in den Dämpfen geeigneter Flüssigkeiten.

Die Bestimmung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten

---

[1]) R. Schiff, Ber. d. d. chem. Ges. 18, S. 1539, 1885.

[2]) Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, S. 36 und 37, 1883.

des Glases kann auch bei Anwendung derselben Formeln mit luftfreiem Wasser erfolgen. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Wassers zwischen den Temperaturen t und t_1 wird dann nach der Gleichung

$$\alpha = \frac{v_1 - v}{v(t_1 - t)} = \frac{s - s_1}{s_1(t_1 - t)}$$

berechnet.[1]) Auch Pyknometer und Methode (S. 20) sind gut anwendbar.

Über die dilatometrischen Methoden vgl. u. a. Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S. 97, 1890; Lachowitz, Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 2206, 1888; Bremer, Zeitschr. physik. Chem. 3, S. 424, 1888; Knöfler, Dissert., Erlangen 1888 und Thorpe, Journ. chem. Soc. 63, S. 262, 1893. Die pyknometrischen Methoden sind jedoch im allgemeinen vorzuziehen.

Allgemeines. Ist die Ausdehnung einer Flüssigkeit festzustellen, so bestimmt man zuweilen die Ausdehnungskoeffizienten für verschiedene Temperaturintervalle, und stellt alsdann die Abhängigkeit von α und t mittelst Gleichungen von der Form $\alpha = a + bt$ und $\alpha = a + bt + ct^2$ dar, indem die Konstanten a, b und c durch Einsetzung der korrespondierenden Werte von α und t bestimmt werden.

Oft werden nur die spezifischen Gewichte und spezifischen Volumina angegeben, und die Abhängigkeit beider Werte von der Temperatur durch Interpolationsformeln von der Form $s_t = s_0(1 + at + bt^2)$ und $v_t = v_0(1 + at + bt^2)$ zum Ausdruck gebracht. s_t und v_t sind die Werte von spezifischem Gewicht und Volumen bei t^0, s_0 und v_0 bei 0^0. Die Berechnung der Konstanten erfolgt vorteilhaft nach der Methode der kleinsten Quadrate.[2]) Der wahre Ausdehnungskoeffizient ist dann

$$\frac{1}{v_0} \cdot \frac{dv}{dt} = a + 2bt + \ldots$$

Häufig lassen sich auch die Beobachtungen sehr gut durch die von Mendelejeff gegebene Formel

$$v_t = \frac{v_0}{1 - kt}$$

wiedergeben, in welcher k eine durch Einsetzung der Werte v_0, v_t und t bestimmbare und charakteristische Konstante darstellt. Die Formel ergiebt jedoch in manchen Fällen keine hinreichende Übereinstimmung. (Vgl. Konowalow, Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 39, 1887, und 2, S. 1, 1888; Grimaldi,

[1]) Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, S. 33—35, 1883.

[2]) Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S. 10, 1892.

ibid. 1, S. 550, 1887, und 2, S. 374, 1888 und Heilborn, ibid. 6, S. 578, 1890, und 7, S. 367, 1891. Ibid. siehe die Tabellen über Ausdehnung organischer Flüssigkeiten; Tabellen der Ausdehnung von Salzlösungen siehe Gerlach, Spez. Gewichte der Salzlösungen, Freiburg 1859 und Tschernai, J. russ. Ges., S. 430 und 486 1888; Refer. Zeitschr. physik. Chem. 4, S. 483, 1889.

VIII. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt.[1])

Methode I. Stehen gröfsere Substanzmengen zur Verfügung, so gelangt das folgende Verfahren zur Anwendung:

Ein Reagiercylinder von etwa 3 cm Weite, welcher mit einem sorgfältig geprüften Thermometer (S. 215) und einem Rührer versehen ist, wird mit mindestens 15—20 g Substanz beschickt, und in ein grösseres Becherglas eingesetzt, welches eine geeignete Heizflüssigkeit enthält (Wasser, konzentrierte Lösungen von Chlornatrium oder Chlorcalcium, Paraffin, Öl).

Man erwärmt die Heizflüssigkeit längere Zeit auf einige Grade oberhalb des (nötigenfalls durch einen Vorversuch) ungefähr bestimmten Schmelzpunktes, und benutzt, sobald ein Teil der Substanz geschmolzen ist, fleifsig den Rührer: einen Glasstab, der zu einem horizontal gestellten Glasringe umgebogen ist. Verwendet man an Stelle des einfachen Wärmebades einen Thermostaten mit Rührvorrichtung[2]), so läfst sich die Temperatur noch sorgfältiger regulieren.

Das Thermometer wird (so lange sich hinreichende Mengen fester Substanz in der Schmelze vorfinden) während mehrerer Minuten, oder bei Anwendung gröfserer Mengen während eines längeren Zeitraumes eine konstante Temperatur anzeigen. Versäumt man nicht, an dem so abgelesenen Schmelzpunkt die nötigen Korrektionen anzubringen (für herausragenden Faden etc. vgl. S. 218), so wird leicht eine Genauigkeit bis auf 0,1° C. und weniger erreicht.

Der Erstarrungspunkt, welcher insbesondere bei Substanzgemischen in Frage kommt, wird in denselben Apparaten bestimmt.

---

[1]) Landolt, Zeitschr. physik. Chem. 4, S. 353, 1889.
[2]) S. 59 und Küster, Zeitschr. physik. Chem. 8, S. 578, 1891.

Nach Schmelzung der Substanz wird die Temperatur des umgebenden Bades (Thermostaten) längere Zeit auf 1 bis 2° unterhalb des Schmelzpunktes konstant erhalten. Durch Einwerfen eines kleinen Krystalls in die Schmelze wird alsdann die Erstarrung eingeleitet, und die Temperatur abgelesen. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes erfordert jedoch behufs längerer Konstanthaltung der Temperatur im allgemeinen etwas gröfsere Substanzmengen, als die Feststellung des Schmelzpunktes. 20 g sind hier kaum ausreichend.

Bei Anwendung von 100 bis 1000 g Substanz kann man sowohl Schmelz- wie Erstarrungspunkt stundenlang konstant halten.

Die geringsten Unreinheiten sind häufig von gröfstem Einflufs auf den Schmelzpunkt; die Substanzen sind daher sorgfältig zu reinigen.

Versuchssubstanz: Naphtalin Schmp. = Erstp. = 80,03° C.

Methode II. Oft stehen nur geringe Substanzmengen zur Verfügung. Dann behilft man sich am besten mit der folgenden, vielfach angewandten, aber wesentlich ungenaueren Methode der Schmelzpunksbestimmung:

Ein Kolben *A* (Fig. 35) wird bis zu der aus der Figur ersichtlichen Höhe mit reiner konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. In dieselbe taucht ein Thermometer, an welchem mittelst einer aus Platinblech und Draht gefertigten Hülse das unten geschlossene Kapillarröhrchen *a* so befestigt ist, dafs die am Boden des Röhrchens eingeführten Substanzteilchen sich in unmittelbarer Nähe vom Quecksilberbehälter des Thermometers befinden.

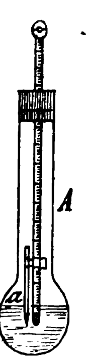


Fig. 35.

Es wird vorsichtig und langsam erwärmt, und diejenige Temperatur als Schmelzunkt angesehen, bei welcher die Substanz vom Rande des Röhrchens abzuschmelzen beginnt. Je nach der Weite der Röhrchen wird jedoch der Schmelzpunkt verschieden gefunden (um 1 bis 2°), bei engen Röhren zu hoch. Die Resultate werden einigermafsen übereinstimmend, wenn stets Röhren, von annähernd gleicher unterer Weite, etwa = 1,5 mm Durchmesser zur Anwendung gelangen.

IX. Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen.

Prinzip. Man bestimmt nacheinander den Gefrierpunkt des Lösungsmittels und der Lösung von bekanntem Gehalt; die Differenz des Thermometerstandes ergiebt die Gefrierpunktserniedrigung, aus welcher das Molekulargewicht des gelösten Stoffes nach (S. 82) berechnet wird.

I. Methode von Beckmann.[1])

Der Apparat (Fig. 36).

Der innere Tubus *A*, welcher Thermometer und Rührer enthält, und mit seitlichem Ansatz versehen ist, dient zur Aufnahme der Flüssigkeit, deren Gefrierpunkt zn bestimmen ist.

A ist mittelst Kork in einen weiteren Tubus *B* eingesetzt, welcher wiederum mittelst Metalldeckels in das äufsere Glasgefäfs *C* (von 2—3 l Inhalt) eingelassen ist.

Das Gefäfs *C*, welches mit einem Rührer versehen ist, dient zur Aufnahme der Kältemischung. Zwischen *B* und *A* befindet sich eine Luftschicht, welche die zu gefrierende Flüssigkeit von der Kältemischung trennt, und somit eine gleichmäfsigere und allmählichere Abkühlung der inneren Flüssigkeit gestattet.

Das Thermometer mufs für alle genaueren Bestimmungen in $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ Grad geteilt sein. Sehr zweckmäfsig ist die Anwendung eines Beckmann'schen Thermometers (vgl. S. 214), dessen oberes Quecksilberreservoir so grofs ist, dafs das Thermometer auch gleichzeitig für die Bestimmungen nach der Siedemethode (S. 90) ausreicht.

Der Rührer im inneren Gefäfs ist am besten aus Platin; ein Ring aus Platinblech wird mit einem dickeren Platindraht verlötet. Doch ist auch ein Glasrührer ohne besondere Nachteile anwendbar.

Soll das innere Gefäfs nach oben verschlossen werden, so bewegt sich der Rührer in einer Kork- oder Gummiführung.

Die Ausführung der Methode.

Die Aufstellung des Apparates erfolgt bei sehr genauen Bestimmungen in einem Raume, dessen Temperatur sich von

---

[1]) Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 638 und 715, 1887, und 7, S. 323, 1891.

Am Boden des Tubus *A* ist etwas Platindraht eingeschmolzen; der Tubus selbst wird bis zu einer Höhe von 3 bis 4 cm mit Glasperlen angefüllt.

Dieses Siedegefäfs wird in einen in Figur besonders abgebildeten Dampfmantel *B* eingesetzt, welcher aus Glas oder für hochsiedende Flüssigkeit, etwas dauerhafter, aus Kupfer angefertigt, an seinem seitlichen Ansatzrohr gleichfalls mit einem Rückflufskühler K_2 verbunden ist.

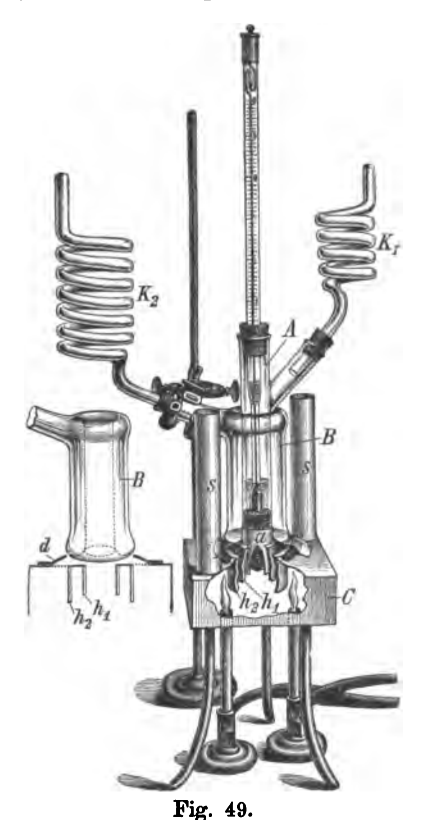


Fig. 49.

Das Siedegefäfs *A* wird in dem Dampfmantel unten mit Hilfe einer aus Asbestpapier angefertigten cylindrischen Hülse *a* befestigt, während oben der Zwischenraum mit etwas Asbestwolle ausgefüllt wird.

In dem Dampfmantel siedet dasselbe Lösungsmittel wie im inneren Siedegefäfs; es wird hierdurch das Versuchsergebnis von der äufseren Zimmertemperatur unabhängig gemacht. Zur Siedeerleichterung können einige poröse Thonstückchen in den Dampfmantel eingeführt werden.

Dampfmantel mit Siedefäfs ruht auf einem Heizkästchen *C*, welches durch Verkleben von Asbestpappe mit Wasserglas hergestellt, und in der Figur im Vertikalschnitt dargestellt ist.

Wo die Flammen auf die Heizfläche treffen, befinden sich mit Drahtnetz und Asbestpapier bedeckt, sichelförmige Ausschnitte, die von dem Rande *d* eines Asbestschälchens überwölbt werden. Die Ringe h_1 und h_2 aus Asbestpappe sollen das Siedegefäfs vor direkter Flammenwirkung der seitlich aufgestellten Bunsenbrenner schützen. Nur bei Wasser ist (wegen der grofsen spezifischen und Verdampfungswärme) die Aufstellung einer kleinen Sparflamme unter dem Siedegefäfs erforderlich,

bei allen anderen Flüssigkeiten genügt das Sieden der äufseren Flüssigkeit, um auch die innere Flüssigkeit in hinreichendem Sieden zu erhalten.[1])

Die gleichfalls aus Asbestpapier hergestellten Vorrichtungen *s s* dienen als Abzugsvorrichtungen für die Flammengase.

Soll der Apparat bei niedrig siedenden Lösungsmitteln (unter 60°) verwandt werden, so können K_1 und K_2 durch kleine Liebig'sche Kühler ersetzt werden; bei hygroskopischen Lösungsmitteln sind kleine — locker gefüllte — Chlorcalciumröhrchen aufzusetzen.

Das Lösungsmittel in dem inneren Gefäfse wird eingewogen oder einpipettirt, die Substanz (S. 92) gleichfalls mit der Pipette oder in Pastillenform eingetragen. Für den Dampfmantel genügt die Einfüllung von 20 g des Lösungsmittels.

Eine kleine Korrektion ist in Hinsicht auf die geringe Konzentrationsänderung anzubringen, welche die Lösung durch das Verdampfen und Kondensiren im Kühler erfährt. Nach Beckmann ist für die ständig im Dampfraum befindliche Menge des Lösungsmittels — bei leicht zurückfliefsenden Flüssigkeiten 0,15—0,2 g, bei Wasser etwa 0,35 g in Abzug zu bringen.

In Bezug auf weitere Einzelnheiten bei der Anwendung der Methode vgl. die Ausführungen bei Besprechung der Methode I.

Anwendung von Methode I und II.

Methode I ist für Lösungsmittel bis etwa zum Siedepunkt 130° anwendbar; bei niedrig siedenden Lösungsmitteln wird man dieselbe im allgemeinen vorziehen.

Für hochsiedende Lösungsmittel (Anilin und Phenol etc.) kommt dagegen nur Methode II in Betracht; auch für Wasser ist ihre Anwendung von Vorteil.

Aufser der Unabhängigkeit der Ergebnisse von der Zimmertemperatur, sind noch als besondere Vorteile von Methode II hervorzuheben:

1. die geringeren Mengen Lösungsmittel und Substanz, welche zur Ausführung genügen,

2. die schnellere Einstellung einer konstanten Siedetemperatur (in 30—60 Minuten),

---

[1]) Pařizek und Šule empfehlen (Ber. d. d. chem. Ges. 26, S. 1408, 1893) die Temperatur im Dampfmantel durch Zufügung einiger Tropfen einer höher siedenden Substanz um einige Zehntel Grade über die Siedetemperatur der inneren Flüssigkeit zu erhöhen, da hierdurch ein schnelleres Einstellen des Quecksilberfadens bewirkt wird.

Das Einwerfen von Krystallen zum Einleiten des Gefrierens ist besonders in den heifsen Monaten mit Schwierigkeiten verknüpft. Kleinere Krystalle schmelzen zu schnell, und gröfsere Krystalle geben zu Konzentrationsänderungen Veranlassung. Beckmann empfiehlt dazu den in Fig. 38 dargestellten „Impfstift".

In der engen, unten offenen und oben durch Quetschhahn verschliefsbaren Röhre *B* wird etwas Flüssigkeit aus *A* eingesogen, und das Ganze durch Einstellen in eine Kältemischung zum Gefrieren gebracht. *B* wird dann aus *A* entfernt, und

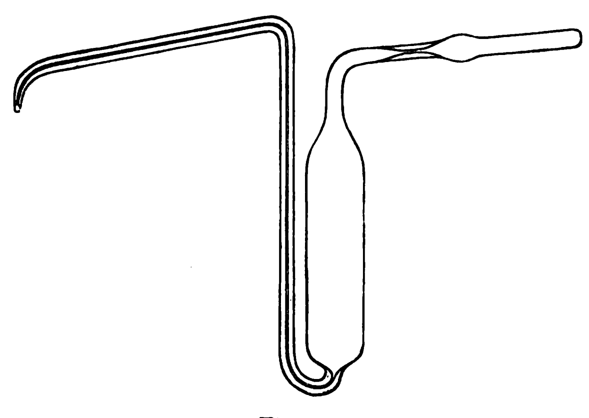


Fig. 37.

die Substanz durch geringe Erwärmung von unten nach oben an den Wänden ein wenig aufgethaut. Ein vorübergehendes Öffnen des Quetschhahns *C* genügt dann, um eine geringe Verschiebung des Substanzcylinders nach dem offenen Röhrenende hin zu bewirken. Die kleine Menge herausragender Substanz wird mit Hilfe des Rührers in die Gefrierflüssigkeit gebracht.

Die Methode von Beckmann genügt, wenn es sich um eine annähernde Bestimmung des Molekulargewichtes handelt; die Genauigkeitsgrenze wird etwa 5 % vom Werte des berechneten Molekulargewichtes betragen. Zu Fehlern geben namentlich die Konzentrationsänderungen Veranlassung; Überkühlungen von mehr als 0,1° sind daher besonders bei stärkeren Lösungen zu vermeiden.

Ein Vorzug der Methode sind die geringen Substanzmengen, welche zur Bestimmung des Molekulargewichtes ausreichen.

Da man bereits Verdünnungen untersuchen kann, welche

den Gefrierpunkt des Lösungsmittels um 0,05 bis 0,1° herabdrücken, so genügt eine Lösung von einigen Zehntel Prozent, entsprechend einigen Centigrammen des betreffenden Stoffes, zur Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung.

2. Methode von Raoult.

Diese Methode findet bei allen genaueren Bestimmungen Anwendung. Ein dickwandiges offenes Becherglas von 120 bis 150 ccm Inhalt wird in den mit der Kältemischung gefüllten Behälter eingelassen.

In die Mitte des Glases ist das (Beckmann'sche) Thermometer so eingesenkt, dafs das untere Ende des Quecksilberbehälters an keiner Stelle in das sich etwa am Boden des Glases fest ansetzende Eis einfriert. Der Rührer besteht aus einem Ringe von Platinblech und dickem Platindraht, welche mit einander verlötet sind.

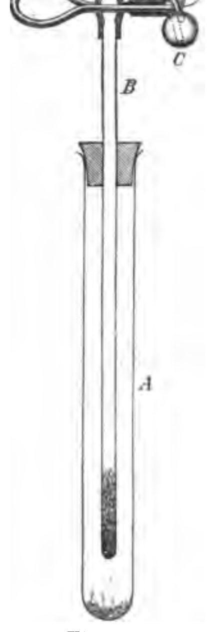


Fig. 38.

Die angewandte Flüssigkeitsmenge ist stets dieselbe, 100 bis 120 ccm. Die Lösungen werden vorher durch Abwägen — bei Eisessig unter möglichstem Luftabschlufs — hergestellt. Jede Lösung gelangt nur zu je einem Versuch zur Verwendung; der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels wird vor und nach jeder Versuchsreihe bestimmt.

Die Temperatur der Kältemischung ist stets bis auf 1° konstant zu erhalten, 3 bis 4° unter den Gefrierpunkt der Flüssigkeit. Die Zimmertemperatur liege höchstens 5° über der Gefriertemperatur des Lösungsmittels. Besonders, wenn wie bei Wasser, das Eis sich in Form eines festen Cylinders am Glase ausscheidet, macht sich der Einflufs der Zimmertemperatur geltend. Der Fehler kann hier bei höherer Zimmertemperatur bis 0,02° betragen.

Die Überkühlung sei stets annähend gleich grofs, etwa 0,05 bis 0,1°; nur bei Wasser und seinen verdünntesten Lösungen soll dieselbe, um lockeres, fein zerteiltes Eis zu erhalten, bis 0,5° betragen. Das Gefrieren wird durch Einwerfen eines Eiskrystalls 0,1° oberhalb oder in der Nähe des Gefrierpunktes eingeleitet.

Die Temperaturablesungen erfolgen (mittelst Lupe) bis auf 0,002° genau.

Je konzentrierter die Lösung ist, um so schneller sinkt der Thermometerfaden infolge der Konzentrationsänderung durch Eisausscheidung. Auch der anfängliche höchste Stand des Quecksilberfadens ist bei konzentrierten Lösungen mit einem geringen Fehler behaftet. Die Gröfse der notwendigen Korrektion läfst sich annähernd feststellen, indem man für verschiedene Konzentrationen der Lösung während eines Zeitraumes von 10 bis 20 Minuten von Minute zu Minute das Sinken des Quecksilberfadens festgestellt, und dann die Berechnung auf die Zeit überträgt, welche vom Beginn der Eisausscheidung bis zur Ablesung des höchsten Thermometerstandes verstrichen ist. Diese Korrektion genügt, da dieselbe meist sehr gering ist (höchstens 0,01—0,02°), und wesentlich geringer, als nach der Menge der Eisausscheidung zu erwarten wäre.

Im Momente der Eisausscheidung, wie auch vorher, mufs kräftig gerührt werden. Liegen eine gröfsere Anzahl von Bestimmungen vor, so ist die Anwendung der Raabe'schen Turbine zu empfehlen (S. 59). Der Rührer aus Glas wird in vertikaler Richtung bewegt.

Sind im Hochsommer Untersuchungen wässeriger Lösungen bei wesentlich über 0° gelegenen Zimmertemperaturen auszuführen, so erzeugt man genügende Mengen lockeren Eises in der Flüssigkeit, indem man das Quecksilbergefäfs des Thermometers — locker — mit einer Spirale aus Platin- oder Silbernetz umkleidet, und das mit einer Turbine verbundene Thermometer (mit der nötigen Vorsicht) in schnelle Umdrehungen versetzt.

Bei Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln läfst sich die Gefrierpunktserniedrigung nach dieser Methode bis auf 1 bis 2 Milligrade genau bestimmen; die weiteren Komplikationen der Methode (vgl. Raoult, Compt. rend. 114, S. 218, 1892, und Zeitschr. physik. Chem. 9, S. 343, 1892 sowie Loomis, Ber. d. d. chem. Ges. 26, S. 797, 1893) dürften entbehrlich sein.

Nach Jones (Zeitschr. physik. Chem. 11, S. 110, und 531, 1893, desgl. Ber. d. d. chem. Ges. 26, S. 547, 1893) ist es im Interesse der Genauigkeit vorteilhaft, wenigstens 1 l der Lösung in grofsem, näher beschriebenen Gefäfse gefrieren zu lassen. Auch soll es zweckmäfsig sein, in $^{1}/_{1000}$ Grade graduierte Thermometer zur Anwendung zu bringen.

Wahl der Konzentrationen und Lösungsmittel bei den Methoden der Gefrierpunktsbestimmung.

Man soll sich im allgemeinen, auch wenn es sich um die Feststellung des Molekulargewichtes handelt, nicht auf die Untersuchung einer einzigen Konzentration beschränken. Erst nach der Untersuchung einer gröſseren Anzahl von Konzentrationen, sowie Einzeichnung der Konzentrationen und berechneten Molekulargewichte in ein Koordinatensystem erlangt man sichere Anhaltspunkte über das Molekulargewicht der gelösten Substanz. Namentlich ist die Untersuchung auf verdünntere Lösungen auszudehnen. Bei der Methode von Beckmann wird man, unter Anwendung derselben Menge Lösungsmittels, die Konzentration der zu untersuchenden Lösungen successive steigern, und zwar durch Hinzufügung weiterer Substanzmengen in die wiederaufgethaute Lösung vermöge des seitlichen Rohransatzes in Fig. 36.

Auch auf die richtige Auswahl des Lösungsmittels ist besonders bei Molekulargewichtsberechnungen Sorgfalt zu verwenden. In zweifelhaften Fällen dehne man die Versuche auf mehrere Lösungsmittel aus.

Wasser eignet sich, soweit die Löslichkeitsverhältnisse es erlauben, vortrefflich als Lösungsmittel für organische Stoffe indifferenter Natur (Nichtleiter). Bei Säuren, Basen und Salzen ist Vorsicht nötig; auch falls dieselben den organischen Körpern angehören, wird (namentlich in gröſseren Verdünnungen) das Molekulargewicht leicht zu groſs gefunden.

Eisessig findet mit Recht allgemeinste Verwendung.

Die Konstanten sind hier meist viel weniger von der Konzentration abhängig, als bei anderen Lösungsmitteln; die berechneten Werte des Molekulargewichtes sind meist normal.

Mit ähnlichem Erfolge sind anzuwenden:

Ameisensäure, Laurinsäure, Stearinsäure, Thymol, Phenol etc.

Doch ist bei diesen Lösungsmitteln stets der saure Charakter derselben in Betracht zu ziehen.

Das nur in reinstem Zustande verwendbare Benzol ist durch die verhältnismäſsig groſsen Erniedrigungen ausgezeichnet, welche selbst bei Auflösung minimaler Substanzmengen hervorgebracht werden.

Doch haben die gelösten Stoffe in diesem Lösungsmittel besonderen Hang zur Bildung gröſserer Komplexe, welche oft erst in groſsen Verdünnungen zerfallen; — ja zuweilen werden selbst dann zu groſse Werte des Molekulargewichtes berechnet.

Die mittlere spezifische Wärme nimmt meist proportional der Temperatur zu, und kann alsdann durch eine lineare Gleichung von der Form $C_{t-t_1} = a + b(t + t_1)$ ausgedrückt werden; a und b sind Konstanten, die sich aus zwei Feststellungen der mittleren spezifischen Wärme für verschiedene Temperaturintervalle berechnen lassen. Dann ist die von 0 bis t^0 zugeführte Wärmemenge $Q_t = a t + b t^2$, woraus folgt, dafs $d Q / d t$, d. h. die wahre spezifische Wärme bei t^0 wird: $K_t = a + 2 b t$.

Meist begnügt man sich jedoch mit der Feststellung der mittleren spezifischen Wärme.

Das Produkt aus spezifischer Wärme und Atom- bez. Molekulargewicht eines Stoffes nennt man: Atom- bez. Molekularwärme.

I. Die Mischungsmethode.

Prinzip und Berechnung.

Ein auf eine bestimmte Temperatur erwärmter flüssiger oder fester Stoff wird mit einer Flüssigkeit von bekannter spezifischer Wärme bei niederer Temperatur derart in innige Berührung gebracht, dafs chemische Vorgänge ausgeschlossen sind. In diesem Falle ist die von dem ersteren Körper bei der Abkühlung abgegebene Wärmemenge gleich derjenigen, welche die — im Kalorimeter — befindliche Flüssigkeit bei der Erwärmung aufnimmt, vorausgesetzt, dafs keine erheblichere Wärmeabgabe des Systems durch Strahlung und Leitung nach aufsen hin stattfindet.

Ist die Gewichtsmenge (in Grammen) des auf die Temperatur T erwärmten flüssigen oder festen Körpers $= P$, C die unbekannte spezifische Wärme desselben, p die Gewichtsmenge der im Kalorimeter befindlichen Flüssigkeit von der niederen Temperatur t und der bekannten spezifischen Wärme c, ist ferner τ die nach völligem Wärmeausgleich beiden Stoffen gemeinsame Endtemperatur, so ist die von dem erwärmten Körper abgegebene Wärmemenge $= P C(T - \tau)$, die von der Flüssigkeit im Kalorimeter aufgenommene Wärmemenge $= p c(\tau - t)$. Demnach ist $P \cdot C(T - \tau) = p c(\tau - t)$.

Da die Apparatenteile des Kalorimeters (Gefäfs, Rührer, Thermometer) an der Erwärmung teilnehmen, so erfordert obige Gleichung noch eine Korrektion.

Die Wärmemenge $c\ (\tau - t)$ ist anstatt mit p, mit $p + w$ zu multiplizieren, wenn w den Wasserwert der an der Erwärmung teilnehmenden Apparatenteile bezeichnet. Es ist das diejenige Zahl, welche angiebt, wie vielen Grammen Wasser

die betreffenden Teile des Apparates thermisch äquivalent sind, d. h. welche Wärmemenge man braucht, um jene Apparatenteile um 1^0 zu erhitzen. Ist beispielsweise γ die spezifische Wärme der Metallteile des Apparates, π deren Gewicht in Grammen, so ist das Produkt $\pi\gamma$ deren Wasserwert, sowie $\pi\gamma(\tau - t)$ die Wärmemenge, welche zu ihrer Erwärmung von t auf τ^0 erforderlich war. Es ist demnach die spezifische Wärme des erhitzten Körpers

$$C = \frac{(p + w)\,c\,(\tau - t)}{P(T - \tau)},$$

oder wenn, wie gewöhnlich, als Kalorimeterflüssigkeit Wasser genommen wird, so wird

$$C = \frac{(p + w)(\tau - t)}{P(T - \tau)},$$

indem annäherungsweise $c = 1$ gesetzt wurde (vgl. S. 101).

a) Die spezifische Wärme fester Körper.

Erhitzungsgefäſse.

Man verwendet ein Gefäſs von der Form Fig. 50. Der zu erhitzende Körper wird durch die Dämpfe von siedendem Wasser (und anderer Flüssigkeiten) solange erwärmt, bis die Temperatur des Thermometers konstant ist. Ist kein Thermometer vorhanden, so wird die Siedetemperatur aus dem Barometerstand berechnet.[1])

Sehr vorteilhaft ist auch die aus Kupfer oder Glas be-

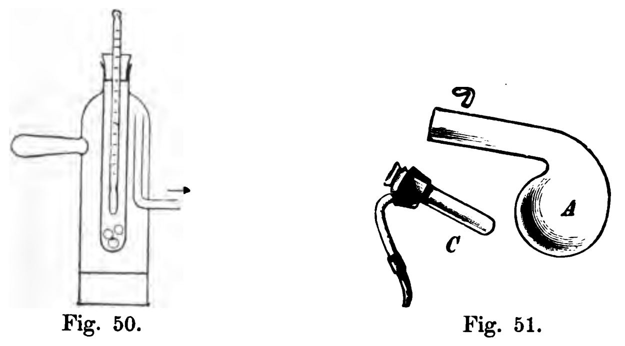


Fig. 50. Fig. 51.

stehende kurzhalsige Retorte A (Fig. 51), in welcher Wasser, Nitrobenzol, Diphenylamin etc. in starkem Sieden erhalten wird.

Die nicht zu geringe Substanzmenge befindet sich im

---

[1]) Landolt-Börnstein, Physik. Chem. Tab. S. 48 u. 49, 1883.

Röhrchen C. Das Erhitzen der Retorte wird so geleitet, dafs die meisten Flüssigkeitsdämpfe sich bei D wieder kondensieren. Im gegebenen Moment dreht man innerhalb des Stativs bei fortgesetztem Sieden der Flüssigkeit die Retorte so, dafs die Substanz in das Kalorimeter hineinfallen kann, ohne dafs die Erhitzungsflüssigkeit aus der Retorte herausfliefsen könnte.

Die Substanz wird, namentlich wenn sie die Wärme schlecht leitet, in kleinen Stücken angewandt und im Röhrchen C abgewogen; da häufig einige Substanz im Röhrchen haften bleibt, so wird nach dem Versuche das Röhrchen von neuem gewogen. Pulverförmige oder feinkörnige Stoffe (bez. solche, welche auf die im Kalorimeter befindliche Flüssigkeit chemisch einwirken könnten) verschliefst man vorerst in einem kleinen Körbchen aus Metall, am besten aus Platinnetz, bez. einer mit Gold verlöteten Platinhülse. Das Gewicht des Platins, multipliziert mit der spezifischen Wärme desselben = 0,0324, ist alsdann als Wasserwert der Hülse bei der Berechnung zu berücksichtigen.





Fig. 52.

Das Kalorimeter (Fig. 52).

Dasselbe besteht aus einem cylindrischen, möglichst dünnwandigem Gefäfse von Platin, Silber oder Messing. Glasgefäfse[1]) sind nur bei sehr rohen Bestimmungen anwendbar.

Die Aufsenfläche der Gefäfse ist zur Verminderung der Strahlung glatt poliert. Die Höhe derselben ist zweckmäfsig etwas gröfser als der Durchmesser; der Inhalt nicht zu klein, mindestens = 200 ccm, vorteilhaft aber = 500 ccm.

Um einen gröfseren Wärmeverlust an die Umgebung zu vermeiden, wird das Kalorimeter, auf drei Korkschneiden ruhend, in ein gröfseres doppelwandiges Messinggefäfs eingesetzt, dessen Innenraum mit Wasser angefüllt, und dessen Gröfse so bemessen wird, dafs zwischen innerem und äufserem Gefäfs überall ein Abstand von etwa 5 cm vorhanden ist.

---

[1]) Glasgefäfse bei rohen Bestimmungen vgl. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 24, 1888, Bersch, Zeitschr. physik. Chem. 8, S. 388, 1891 u. Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S. 119, 1892.

Dieses Gefäfs ist während des Versuches mit Deckel zu versehen. Noch einwandfreier wird der Apparat für genauere Untersuchungen, wenn das innere Kalorimetergefäfs zunächst, auf Korkschichten ruhend, in 1 bis 2 gröfsere Messinggefäfse gestellt wird, und diese erst in den äufseren doppelwandigen Mantel eingesetzt werden.

Zum Kalorimeter gehört ferner ein kleiner, passend hergestellter Rührer (Platin, Messing etc.) und ein sorgfältig geprüftes Thermometer (S. 215).

Der Rührer kann die in Fig. 52 dargestellte Form haben. Ein in vertikaler Richtung beweglicher Metalldraht ist mit einem Metallnetz verlötet, welches mit Ausschnitt für das Thermometer versehen ist; oder auch ein Ring aus Metallblech ist unter einem Winkel von 90° mit einem Metalldraht verlötet. Auch die Form einer Schraube kann dem Rührer vortheilhaft gegeben werden (vgl. Fig. 58, S. 123).

Das Thermometer ist für genauere Beobachtungen in $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ Grade geteilt, und wird mittelst Lupe auf $^1/_{500}$ Grad genau abgelesen.

Erhitzungsgefäfs und Kalorimeter sind durch Pappschirm zu trennen.

Ausführung.

Hat der erhitzte Körper die gewünschte Temperatur angenommen, und ist die Temperatur des Kalorimeterwassers genau festgestellt worden, so läfst man den Körper mit der nötigen Vorsicht in das Kalorimeter einfallen, und liest, unter ständigem Umrühren, die Maximaltemperatur τ ab.

Das Rühren mufs vorsichtig geschehen, bei Anwendung des in Fig. 52 abgebildeten Rührers derart, dafs die auf dem Rührernetz befindlichen Substanzteile nie aus der Flüssigkeit heraustreten.

Ist Wasser nicht anwendbar, so verwendet man Flüssigkeiten, wie Terpentinöl (sp. W. = 0,43), Toluol (sp. W. = 0,40) und Anilin (sp. W. = 0,49).

An Korrektionen kommen in Betracht: 1) diejenige für die Wasserwerte von Kalorimeter, Rührer und Thermometer; 2) für die Wärmeverluste durch Strahlung.

Den Wasserwert der Metallteile erhält man durch Wägung des inneren Kalorimetergefäfses mitsammt dem Rührer, dessen Gewicht jedoch nur soweit in Betracht kommt, als derselbe bei seiner tiefsten Stellung in die Flüssigkeit eintaucht. Das Gesammtgewicht sei $= \pi$, die spezifische Wärme des Metalls $= \gamma$, dann ist $\pi\gamma$ der Wasserwert (γ für Platin = 0,0324,

für Silber = 0,057 und für Messing mit meist hinreichender Genauigkeit = 0,094). Beträgt beisp. das Gewicht sämmtlicher Metallteile nicht mehr als 20 g, so ist der Wasserwert $\pi\gamma$, für Platin nur = 0,64, für Messing = 1,88 g.

Der Wasserwert des in das Wasser eintauchenden Thermometerteiles wird am einfachsten bestimmt, indem man durch Einsenken in ein Maſsgefäſs das Volumen desselben feststellt. Da zufällig 1 ccm Glas denselben Wasserwert 2,5·0,19 = 0,47 hat wie 1 ccm Quecksilber = 13,6·0,034 = 0,46, so hat man nur das Volumen des eintauchenden Thermometerteiles = v in Kubikcentimetern zu multiplizieren mit 0,46, um den Wasserwert zu erhalten.

Es ist demnach der Gesammtwasserwert der Apparatenteile $w = \pi\gamma + 0{,}46\,v$.

Etwas genauer läſst sich der Wasserwert des Thermometers bestimmen, indem man dasselbe in der Flamme oder im Quecksilberbade um 40—50° erwärmt, und alsdann in das Kalorimeterwasser eintaucht. Ist dessen Menge in Grammen $= m$, $t_2 - t_1$ dessen Temperaturerhöhung, $t_3 - t_2$ die Temperaturerniedrigung des Thermometers, so ist

$$m\left(\frac{t_2 - t_1}{t_3 - t_2}\right)$$

der Wasserwert desselben.

Was die **Wärmeverluste durch Strahlung** anbetrifft, so ist ja zunächst leicht einzusehen, daſs bei der Erwärmung des Kalorimeters über die Temperatur der Umgebung ein fortwährender Wärmeverlust stattfindet, welcher mit der Gröſse des Unterschiedes von Kalorimeter und Umgebungstemperatur zunimmt, und die abgelesene Endtemperatur τ um einen Betrag Δ zu gering erscheinen läſst.

Der Einfluſs der Strahlung darf als zu unbedeutend nur dann vernachlässigt werden, wenn der Temperaturausgleich sehr schnell erfolgt, die abgelesene Maximaltemperatur diejenige der Umgebung nicht um mehr als 2—3° übersteigt, gleichzeitig aber das Kalorimetergefäſs wenigstens 500 ccm Flüssigkeit enthält.[1]) Je gröſser das Kalorimeter ist, um so geringer ist auch der Einfluſs der Strahlung.

Zweckmäſsig ist es, bevor man mit den Versuchen beginnt, das Kalorimeter etc. erst längere Zeit in dem Beobachtungsraume zu belassen, bis man sicher ist, daſs das Kalorimeter, der Wasserinhalt des Mantels, und die zu ver-

---

[1]) Berthelot, Méc. chim. 1, S. 198, 1879.

wendenden Flüssigkeiten die Zimmertemperatur angenommen haben.

Der Methode von Rumford, darin bestehend, daſs man die Anfangstemperatur des Kalorimeters (auf Grund eines Vorversuches) um ungefähr so viel unterhalb der Umgebungstemperatur wählt, als die Endtemperatur höher liegen wird, kann, allein angewandt, nur dann zu — einigermaſsen — genauen Ergebnissen führen, wenn der Temperaturausgleich sehr schnell erfolgt, und die Temperaturänderung nicht mehr als höchstens 4 bis 5° beträgt. Um eine Taubildung an den Auſsenwänden des Kalorimeters zu vermeiden, muſs man sich hüten, dasselbe vor den Versuchen um mehr als 2° unter der Zimmertemperatur abzukühlen.

Wenn der Versuch eine längere Zeitdauer beansprucht, oder eine gröſsere Temperaturerhöhung, bez. Temperaturabnahme erfolgt, so muſs dem Einflusse der Strahlung in vollkommenerer Weise Rechnung getragen werden. Am einwandfreiesten ist in dieser Beziehung das Korrektionsverfahren von Regnault-Pfaundler.[1])

1. Vorperiode. Man beobachtet zunächst vor Anstellung des Versuches in gleichen Zeitabständen, etwa von Minute zu Minute, während der Dauer von beisp. 10 Minuten, die Temperaturen des Kalorimeters.

Es seien dieselben $\vartheta_0\, \vartheta_1\, \vartheta_2\, \vartheta_3\, \vartheta_4 \dots \vartheta_{10}$. Wird in dem Momente, wo ϑ_{10} abgelesen werden müſste, der Versuch ausgeführt, so kann man ϑ_{10} nicht direkt bestimmen. Es ist aber:

$$\vartheta_{10} = \vartheta_9 + \frac{\vartheta_0 - \vartheta_9}{9};$$

$\frac{\vartheta_0 - \vartheta_9}{9}$ ist die mittlere Temperaturänderung pro Minute in der Zeit der ersten 9 Minuten der Vorperiode.

2. Hauptperiode. Die Hauptperiode beginnt in dem Augenblicke, in welcher der Versuch stattfindet. Erfolgt eine Temperaturerhöhung, so beobachtet man ein Ansteigen der Temperatur bis zu einer Maximaltemperatur; alsdann wird die Temperatur abnehmen, aber erst dann infolge der Strahlung gleichmäſsig in gleichen Zeitintervallen, wenn der betreffende Körper seinen gesammten Wärmeüberschuſs an die Kalorimeterflüssigkeit abgegeben hat, was unmittelbar nach abgelesener Maximaltemperatur noch nicht der Fall sein wird.

Es werde angenommen, daſs auch die Hauptperiode 10 Mi-

---

[1]) Über andere Korrektionsverfahren vgl. Berthelot, Méc. chim. 1, S. 208, 1879; Wiedemann und Ebert, Phys. Prakt. S. 187 u. 215, 1890.

nuten dauert, d. h. daſs erst nach 10 Minuten die Temperaturabnahme von Minute zu Minute gleichmäſsig werde.

Es sei dann $\vartheta_{10} = t_0$ die Temperatur unmittelbar vor Beginn des Versuches, und $t_1\, t_2\, t_3\, t_4 \ldots t_{10}$ die von Minute zu Minute abgelesenen Temperaturen der Hauptperiode.

3. Nachperiode. Endlich seien $t_{10} = \tau_0,\ \tau_1,\ \tau_2 \ldots \tau_{10}$ die von Minute zu Minute abgelesenen Temperaturen der Nachperiode, d. h. also der Periode, in welcher die Temperaturveränderung infolge der Strahlung gleichmäſsig geworden ist. Bezeichnet man nun mit Δ^ϑ, Δ^t, Δ^τ die auf die Vor-, Haupt- und Nachperiode bezogenen Temperaturänderungen pro Minute, so entsprechen den mittleren Temperaturen ϑ_5 und τ_5 der Vor- bez. Nachperiode, die mittleren Temperaturänderungen während beider Perioden, nämlich:

$$\Delta_5^\vartheta = \frac{\vartheta_0 - \vartheta_{10}}{10} \quad \text{bez.} \quad \Delta_5^\tau = \frac{\tau_0 - \tau_{10}}{10}.$$

Man kann nun annehmen, daſs sich die Unterschiede der Temperaturänderungen Δ wie die Unterschiede der betreffenden Temperaturen selbst verhalten; ist daher t_n bez. Δ_n^t ein beliebiger Wert der Hauptperiode, so gilt die Proportion:

$$(\Delta_n^t - \Delta_5^\vartheta) : (\Delta_5^\tau - \Delta_5^\vartheta) = (t_n - \vartheta_5) : (\tau_5 - \vartheta_5)$$

oder:

$$\Delta_n^t = (t_n - \vartheta_5)\frac{\Delta_5^\tau - \Delta_5^\vartheta}{\tau_5 - \vartheta_5} + \Delta_5^\vartheta \,.\,.$$

Wird für t_n stets der Mittelwert der am Anfang und Ende der $n$ten Minute abgelesenen Temperatur, und werden für n alle Werte von $n = 0$ bis $n = 10$ eingesetzt, so erhält man die Strahlungsverluste für jede der 10 Minuten der Hauptperiode. Wird dann die Summe dieser Δ der Endtemperatur t_{10} hinzuaddiert, so ist $t_{10} + \Sigma\Delta$ die von dem Einflusse der Strahlung befreite korrigierte Endtemperatur.

Es berechnet sich nun leicht auf diese Weise:

$$\Sigma\Delta = (\Delta_1^t + \Delta_2^t + \Delta_3^t + \ldots \Delta_{10}^t)$$

$$= \left(t_1 + t_2 + \ldots t_9 + \frac{t_0 + t_{10}}{2} - 10\,\vartheta_5\right)\frac{\Delta_5^\tau - \Delta_5^\vartheta}{\tau_5 - \vartheta_5} + 10\,\Delta_5^\vartheta.$$

Das folgende Zahlenbeispiel[1]) diene als Erläuterung des Verfahrens.

---

[1] Wüllner, Physik. 3, S. 407, 1875.

Die Zimmertemperatur ist = 23,5° und die Kalorimetertemperatur wird alle 20 Sekunden abgelesen. Die im Kalorimeter beobachteten Temperaturen waren folgende:

Nach Sekunden	Temperatur	Nach Sekunden	Temperatur
0.20″	19,78°	9.20″	24,22°
1.20″	19,80°	10.20″	24,22°
2.20″	19,82°	11.20″	24,22°
3.20″	19,84°	12.20″	24,215°
4.20″	Moment des Versuches	13.20″	24,215°
5.20″	23,54°	14.20″	24,210°
6.20″	24,10°	15.20″	24,207°
7.20″	24,19°	16.20″	24,204°
8.20″	24,21°	17.20″	24,200°

Vom 14. Intervall an sinkt die Temperatur regelmäſsig in 3.20″ um 0,01°. Dem Werte Δ_5^τ entspricht hier somit der Wert 0,003°, und dem Werte τ_5 die Temperatur 24,205.

In der Vorperiode steigt die Temperatur pro Intervall um 0,02°. Die Temperatur, unmittelbar vor dem Versuch $\vartheta_{10} = t^0$, ist demnach = 19,86; dem Werte ϑ_5 entspricht die Temperatur 19,82 und dem Werte Δ_5^ϑ der Wert − 0,02. Zu beachten ist hier das negative Vorzeichen. Hat nämlich das Kalorimeter vor dem Versuche, wie hier, eine niedrigere Temperatur als die Umgebung, so ist jener Wert negativ, anderenfalls positiv. Somit wird:

$$\Sigma \Delta = \Big(23,54 + 24,10 + 24,19 + 24,21 + 24,22 + 24,22$$
$$+ 24,22 + 24,215 + 24,215 + \frac{19,86 + 24,21}{2} - 10 \cdot 19,82\Big)$$
$$\left(\frac{0,003 + 0,02}{24,205 - 19,82}\right) - 10 \cdot 0,02,$$

oder:

$$\Sigma \Delta = 0,015$$

und die korrigierte Endtemperatur

$$= 24,210^0 + 0,015 = 24,225^0.$$

b) Die spezifische Wärme von Flüssigkeiten.

Methoden von Kopp und Schiff.

Die spezifische Wärme einer Flüssigkeit kann genau in der soeben beschriebenen Weise bestimmt werden, nur mit dem Unterschiede, daſs die Flüssigkeit in einem geeigneten

Gefäfs eingeschlossen, und dasselbe dann nach der Erwärmung in das Kalorimeterwasser eingesenkt wird. Die Form und Gröfse des Kalorimeters sowie Rührers ist dem Erhitzungsgefäfse möglichst anzupassen. Der Rührer ist am besten ringförmig gestaltet. Bezeichnet man mit w_1 den Wasserwert des Erhitzungsgefäfses, so erfolgt die Berechnung nach der Formel:

$$(PC + w_1)(T - \tau) = (p + w)(\tau - t),$$

in welcher die Bezeichnungen aufser w_1 dieselbe Bedeutung haben, wie auf S. 102.

Nach der Methode von Kopp benutzt man als Erhitzungsgefäfse kleine dünnwandige Glasgefäfse von etwa 6 cm Höhe und 1,5 cm Weite, die mit einem 10 cm langen engen Halse versehen sind. Ihre Füllung geschieht mit Hülfe der Fig. 11 S. 22 beschriebenen Vorrichtung. Die Erhitzung erfolgt im Quecksilberbade. Das Quecksilber wird unter ständigem Umrühren auf einem Wasserbade gleichmäfsig erwärmt, oder besser in einem Ölbade, welches wiederum in ein (mit Baumwolle umkleidetes) Sandbad eingesetzt ist. Als Behälter für Quecksilber und Öl kann man einfache Bechergläser benutzen. Der weitere Teil des Erhitzungsgefäfses ist vollständig unter das Quecksilber eingetaucht, und das justirte Thermometer findet sich in unmittelbarer Nähe des Gefäfses. Durch Regulierung der Flamme kann man die Temperatur des Bades längere Zeit auf 0,1 bis 0,2 Grad konstant erhalten.

Der Wasserwert w_1 des Erhitzungsgefäfses vom Gewichte $= \pi$ g kann annähernd $= 0{,}19\ \pi$ gesetzt werden.

Zu genaueren Ergebnissen führt die Methode, wenn Erhitzungsgefäfs und Kalorimeter die von R. Schiff[1]) angegebene Form erhalten.

Das innere, zweckmäfsig aus Platin konstruierte Kalorimetergefäfs hat einen Inhalt von etwa 600 g und wird mit 500 g Wasser gefüllt. Der Gesammtwasserwert (inkl. Thermometer) möge etwa 5 g (spez. Wärme Platin = 0,0324) betragen.

Als Erhitzungsgefäfs dient eine Platinflasche von der in Fig. 53 dargestellten Form mit kreuzförmigem Grundrifs. Ihr Inhalt ist beisp. 70 ccm, die innere Weite eines Armes = 1 cm, der Wasserwert etwa = 4 g; die Flasche wird bis gegen $^5/_6$ ihres Inhaltes mit Flüssigkeit gefüllt. Besonders vorteilhaft ist ihre grofse, gut leitende Abkühlungsoberfläche; bei durch-

[1]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. 234, S. 302, 1886.

schnittlich 5° Temperaturerhöhung im Kalorimeter wird die Maximaltemperatur bereits nach $1^1/_2$ bis 2 Minuten erreicht. Ein fernerer Vorteil liegt darin, dafs die Flasche selbst in vortrefflicher Weise als Rührer zu verwenden ist.

Ihre Erhitzung erfolgt in den Dämpfen passender Flüssigkeiten (Aceton, Methylalkohol, Benzol, Wasser, Toluol, Xylol und Gemische) in dem in Fig. 54 abgebildeten Apparat.

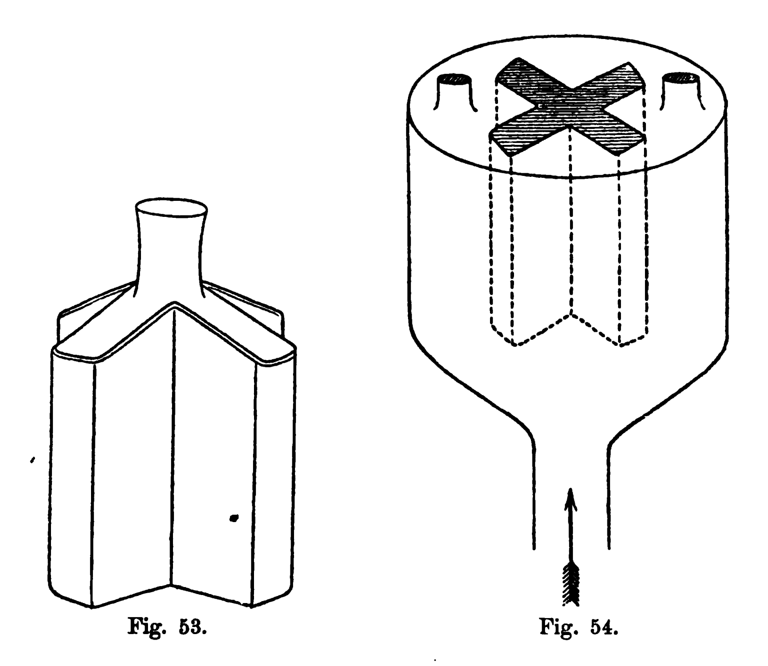


Fig. 53. Fig. 54.

Ein kupfernes, trichterförmiges Gefäfs wird durch die Dämpfe der in einer Kochflasche siedenden Heizflüssigkeit erwärmt, und steht oben mittelst zweier symmetrisch angebrachter Röhren, welche sich zu ein Y vereinigen, mit einem Rückflufskühler in Verbindung. In die obere Platte des Gefäfses ist eine 10—12 cm lange, unten geschlossene kupferne Hülse von kreuzförmigem Querschnitt eingelötet, in welche die entsprechend geformte Platinflasche bequem eingeführt werden kann. Die Flasche wird nach Vorwärmung mittelst Spiritusflamme mit Thermometer versehen, in die Hülse eingesenkt, mit einer durchbohrten und mit Flanell überzogenen Kupferplatte bedeckt, etwa 20—30 Minuten, bis die Temperatur längere Zeit völlig konstant ist, erwärmt, und alsdann schnell

in das durch einen Holz- oder Pappschirm geschützte Kalorimeter eingeführt.

Das Thermometer wird jedoch vor der Einführung in das Kalorimeter entfernt, und kann durch ein kleines Chlorcalciumröhrchen ersetzt werden. Um die Entfernung des Thermometers leicht bewirken zu können, und eine bequeme Handhabe bei der Einführung der Flasche in das Kalorimeter zu haben, befestigt man am besten in ihrem Halse mittelst Korkringes eine dünnwandige, möglichst weite, 6 bis 8 cm lange Glasröhre derart, dafs sie im Innern des Gefäfses nicht unter dem Korke hervorragt. Das Thermometer wird dann lose eingesetzt, bei seiner Ablesung der herausragende Faden (S. 218) berücksichtigt.

Die Beobachtungsfehler der Methode beeinflussen nur das Resultat um 0,5 bis höchstens 1 Proc.

Methode von Andrews. Stehen etwas gröfsere Mengen einer Flüssigkeit zur Verfügung, so kann man sich vorteilhaft dieser Methode bedienen.

Ein auf bestimmte Temperatur erwärmter Erhitzungskörper taucht 1) in die zu untersuchende Flüssigkeit, 2) in Wasser, dann gilt, wenn der Erhitzungskörper an beide Flüssigkeiten gleiche Wärmemengen abgiebt, die Gleichung:

$$(PC + w)(T - t) = (P_1 + w)(T_1 - t_1),$$

in welcher P, C, $T - t$ Gewicht, spezifische Wärme und Temperaturerhöhung der betreffenden Flüssigkeit, P_1, $T_1 - t_1$ Gewicht und Temperaturerhöhung des Wassers, w den Wasserwert des Kalorimeters (S. 102 u. 105) bezeichnet.

Der Erhitzungskörper besteht aus einer dünnwandigen, mit Quecksilber gefüllten Glaskugel von 5 bis 10 ccm Inhalt. An die Kugel ist eine mit zwei Marken versehene Kapillarröhre angeschmolzen (50 cm lang und 0,6 bis 1 mm weit), welche mit trichterförmigem oberen Ansatze versehen ist. Die Entfernung der Marken ist derart, dafs der Quecksilberfaden dieselben bei einer Erwärmung auf etwa 30 bez. 80° erreicht. Über Füllung der Glaskugel und ihre Erwärmung im Quecksilberbade vgl. S. 70 und 110. Das Eintauchen in das Kalorimeter erfolgt in dem Augenblick, in welchem das sich abkühlende Quecksilber die obere Marke passiert; sobald bei ständigem Umrühren die untere Marke erreicht wird, ist nach Entfernung des Quecksilberbehälters aus dem Kalorimeter dessen Temperatur abzulesen.

Tabellen spezifischer Wärmen siehe Berthelot, Méc. chim. I, S. 434, 456, 467 u. 495, 1879; Thomsen, Therm.

Unters. I, S. 46, 1882; Landolt-Börnstein, Tabellen S. 174 bis 186, 1883. Spezifische Wärme organischer Stoffe: R. Schiff, Lieb. Ann. 234, S. 300, 1886. Spezifische Wärme der Gase: Methoden Wüllner, Exper. Physik III, S. 423, 1875; E. Wiedemann, Pogg. Ann. 157, S. 1, 1876 u. Wied. Ann. 2, S. 195, 1877.

2. Bestimmung der spezifischen Wärme mit dem Eiskalorimeter. Methode von Bunsen.

Allgemeines über Apparat und Methode.

In das Kalorimeter (Fig. 55) wird ein erwärmter Körper eingeführt, und bringt in demselben eine bestimmte Eismenge zum Schmelzen. Aus der mit der Schmelzung verbundenen Volumenänderung wird die geschmolzene Eismenge und hieraus die eingeführte Wärmemenge berechnet.

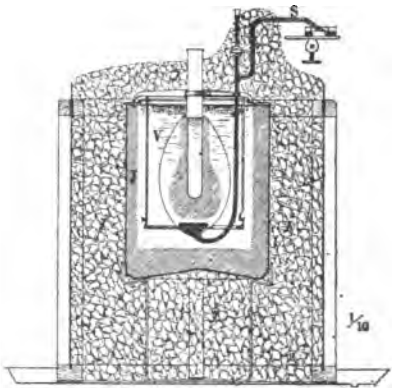


Fig. 55.

Das Kalorimeter ist aus Glas, und besteht aus einem inneren Tubus, welcher mit einem äusseren ovalen oder cylindrischen Glasmantel *V* verschmolzen ist.

Dieser Glasmantel verengt sich nach unten, und läuft in eine nach aufwärts gebogene Röhre aus, welche am oberen Ende mit einem kleinen Trichter versehen ist, und durch ein Gabelungsstück mit der gut eingeschliffenen Kapillarröhre *S* verbunden ist.

Der Glasmantel *V* ist in seinem weiteren Teil mit ausgekochtem Wasser, im Rohransatz mit ausgekochtem Quecksilber gefüllt. Das Quecksilber erfüllt gleichfalls vollständig die Röhre *S*, welche mit ihrer Mündung in ein kleines Quecksilbernäpfchen taucht.

Wird das Wasser in *V* teilweise zum Gefrieren gebracht, und der Apparat in äussere mit Eis und Eiswasser gefüllte Behälter *i* und *J* so verpackt, dafs das ganze System die Temperatur von 0° annimmt, so wird bei Einführung eines vorher erwärmten Körpers in den inneren Tubus eine bestimmte im Glasmantel *V* enthaltene Menge Eis von 0° in Wasser von 0° umgewandelt werden. Es wird mit diesem Schmelzprozess

Man erzeugt einen schönen Eismantel in *V* (siehe die Schraffierung in Figur) von beliebiger Stärke zweckmäfsig in folgender Weise:

Zwei Flaschen von $^1/_2$ bis 1 Liter Inhalt, deren eine ein gröfseres Quantum Alkohol enthält, sind von einer Kältemischung (Salz und Schnee) von etwa -15^0 bis -20^0 umgeben. Die Flaschen sind derart mittelst doppelt durchbohrtem Stopfen mit dem inneren Tubus des Kalorimeters verbunden, dafs man mit Hilfe einer Pumpe den stark abgekühlten Alkohol eine gröfsere Anzahl von Malen abwechselnd von einer Flasche zur anderen durch den Tubus hindurchsaugen kann. Das Kalorimeter befindet sich gleichzeitig in Schnee oder Eiswasser (besser nicht in Kältemischung).

Es bildet sich dann zuweilen erst nach 2 bis 3 Stunden von innen aus ein schöner klarer Eismantel, welcher leicht von solcher Dicke (5—10 mm) erhalten wird, dafs derselbe für eine gröfsere Anzahl von Versuchen ausreicht. Der Eismantel soll an der inneren Wandung nicht vollständig fest anhaften. Man taut daher das derselben unmittelbar benachbarte Eis auf durch wiederholte Füllung des Tubus mit Wasser von einigen Graden über 0^0.

Nach Herstellung des Eismantels erfolgt die Verpackung des Apparates. Ist völlig reiner, frisch gefallener Schnee vorhanden (ev. in reiner Kiste aufzubewahren), so wird das Kalorimeter möglichst vollständig in einen gröfseren Behälter verpackt, welcher mit Abflufshahn für das Schmelzwasser versehen ist.

Bei Mangel an reinem Schnee wählt man die in Figur dargestellte Anordnung.

Die beiden Behälter *J* und *i* bestehen aus Zinkblech. In dem inneren Behälter wurde aus reinem destillierten Wasser ein Eismantel erzeugt, welcher die Gefäfswandungen bei einer Dicke von 2 bis 3 cm gleichmäfsig umgiebt. Die Oberfläche des Wassers in *J* ist mit einer gröfseren Menge fein zerriebenen reinen Eises zu bedecken, und das Gefäfs alsdann mit einem gut schliefsenden Metalldeckel zu versehen. Das äufsere Gefäfs ist mit Stücken gewöhnlichen unreinen Eises angefüllt; für einen Abflufs des Schmelzwassers wird gesorgt.

Wird der Apparat so verpackt, in einem Eisschrank oder besonders kaltem Raume aufbewahrt, so lassen sich ohne Schwierigkeit eine grofse Anzahl von Bestimmungen in längeren Intervallen ausführen.

War der Schnee oder das Eiswasser im inneren Behälter *J* nicht ganz rein, so ändert sich die Dicke des Eismantels in

V ständig. Ist die hiermit verbundene Volumenänderung beträchtlicher, so wird die Genauigkeit des Resultates mehr oder weniger beeinträchtigt.

Auch bei Anwendung von reinem Schnee und Eiswasser findet ein ständiges geringes Abschmelzen des Eiscylinders in *V* statt. Es rührt dies daher, daſs infolge des Quecksilberdruckes die Schmelztemperatur in *V* ein wenig unter 0° herabgedrückt ist, und daher eine ständige geringe Wärmezufuhr von auſsen vorhanden ist.

Es ist der Versuch gemacht worden, durch Verbindung des Kalorimeters mit passenden Druckapparaten, Verlängerung des Saugröhrchens nach unten, oder durch Einführung von — Spuren — Kochsalz in den Behälter *J* einen Ausgleich in der Zu- und Abnahme des Eiscylinders herbeizuführen.

Aber man kann meist schon, indem man die Spitze des Saugröhrchens etwas tiefer oder weniger tief in das Quecksilbernäpfchen taucht, das Abtauen des Eismantels so regulieren, daſs sich pro Stunde das Quecksilber im Näpfchen nur um einige wenige Milligramm verringert. Man bringt dann diese Gewichtsänderung für die Dauer des Versuches — meist 20 bis 30 Minuten — in Anrechnung. Es sind zwei Quecksilbernäpfchen erforderlich, welche abwechselnd $^1/_2$ stündlich gewogen und mit dem Kalorimeter (unter leichtem Anklopfen des Saugröhrchens) verbunden werden. Erst wenn in gleichen Zeitintervallen ein gleichmäſsiges Abtauen des Eismantels erfolgt, darf der Versuch begonnen werden. Die kleine Korrektion wird dann aus Wägungen vor uud nach der Versuchszeit berechnet.

Die Versuche werden in einem Raume vorgenommen, dessen Temperatur höchstens 5 bis 10° über 0° beträgt.

Der innere Tubus des Kalorimeters enthält am Boden etwas Glaswolle, und ist teilweise mit Wasser (oder einer sonstigen geeigneten Flüssigkeit) gefüllt. Sein Korkverschluſs wird nur beim Einwerfen der Substanz gelüftet. Letztere wird in Erhitzungsgefäſsen (S. 103) auf konstante Temperatur erhitzt. Erhitzungsgefäſs und Kalorimeter sind durch Pappschirm getrennt, doch so aufgestellt, daſs eine bequeme und schnelle Überführung möglich ist.

Feste pulverförmige Stoffe werden in Platinhülsen eingeführt (spez. Wärme = 0,0324); Flüssigkeiten in zugeschmolzenen Glaskügelchen, welche bei der Temperatur des Erhitzungsgefäſses nahezu vollständig gefüllt wurden. Die spez. Wärme der betreffenden Glassorte (im Mittel 0,19) ist zweckmäſsig durch einen Vorversuch zu bestimmen, und der Wasser-

wert (S. 102 u. 105) in Abrechnung zu bringen. 0,3 bis 1 g Substanz genügen für die meisten Bestimmungen.

Eiskalorimeter und Mischungskalorimeter.

Die eiskalorimetrische Methode hat vor der Mischungsmethode den Vorzug einer gröfseren und zwar aufserordentlichen Genauigkeit bei Anwendung kleinster Substanzmengen; auch die wesentlich geringeren Kosten des Apparates im Vergleich zu den besseren Mischungskalorimetern sind zu erwähnen. Dagegen erfordert das Arbeiten mit dem Eiskalorimeter eine peinlichere Sorgfalt, und ist in der wärmeren Jahreszeit unbequem.

Siehe über das Eiskalorimeter: Bunsen, Pogg. Ann. 141, S. 1, 1870[1]); Schuller u. Wartha, Wied. Ann. 2, S. 359, 1877; Blümcke, ibid. 25, S. 154, 1885; Dieterici, ibid. 33, S. 425, 1888, und 38, 1889. Die Litteratur, betr. die Anwendung des Eiskalorimeters zur Messung von Lösungs-, Neutralisations-, Verdampfungs- und Verbrennungswärmen, vgl. die betreffenden Kapitel.

XIII. Die Schmelzwärme.

Unter Schmelzwärme wird diejenige in Kalorien gemessene Wärmemenge verstanden, welche beim Schmelzen von 1 g eines Stoffes gebunden wird.

Erstarrungswärme ist die Wärmemenge, welche beim Übergang von 1 g eines Stoffes in den festen Zustand frei wird.

Als molekulare Schmelzwärme und Erstarrungswärme bezeichnet man die Produkte aus Molekulargewicht und Schmelz- bez. Erstarrungswärme, also die auf 1 Molekulargewicht in Grammen bezogenen Schmelz- oder Erstarrungswärmen.

Prinzip und Berechnung.

Gewöhnlich wird die Mischungsmethode angewandt.

1. Liegt der Schmelzpunkt unter der Zimmertemperatur (Benzol etc.), so läfst man den Körper erstarren, und führt

[1]) Die ursprünglich von Bunsen beschriebene Form der Methode — Messung der Quecksilberverschiebung in einer kalibrierten Röhre — ist gegenwärtig nur selten im Gebrauch, da die hier beschriebene Modifikation der Methode nach Schuller u. Wartha etwas bequemer und genauer ist.

denselben in einem geeigneten Gefäfs in das Kalorimeter ein, welches mindestens so viel Flüssigkeit enthält, dafs seine Endtemperatur noch oberhalb der Schmelztemperatur des betreffenden Körpers liegt.

Die Wärmemenge, welche der eingeführte Körper aufnimmt, setzt sich aus drei Gröfsen zusammen:

a) aus der Wärmemenge, welche er aufnimmt beim Erwärmen von der Temperatur t_1, die der erstarrte Körper bei der Einführung in das Kalorimeter hatte, bis zur Schmelztemperatur t_0. Es ist also die Kenntnis der spezifischen Wärme c_1 des festen Körpers erforderlich;

b) aus der Wärmemenge, welche er aufnimmt beim Übergange aus dem festen in den flüssigen Zustand bei der Temperatur t_0 (Schmelzwärme);

c) aus der Wärmemenge, welche der verflüssigte Körper aufnimmt beim Erwärmen von t_0 bis zur Endtemperatur des Kalorimeters τ. Die spezifische Wärme c_2 des flüssigen Körpers mufs daher bekannt sein.

Es sei die Schmelzwärme des betreffenden Stoffes $= L$, p_1 die angewandte Menge desselben in Grammen, p_2 das Gewicht des Kalorimeterwassers, T dessen Anfangstemperatur, w_1 der Wasserwert des Gefäfses für die eingeführte Substanz, w_2 der Wasserwert für die verschiedenen Teile des Kalorimeters, so ist die vom Kalorimeter und Inhalt abgegebene Wärmemenge $= (p_2 + w_2)(T - \tau)$ und die von der Substanz + Gefäfs aufgenommene Wärmemene

$$= p_1 [c_1 (t_0 - t_1) + L + c_2 (\tau - t_0)] + w_1 (\tau - t_1).$$

Aus der Gleichsetzung dieser Wärmemengen folgt:

$$L = \frac{(p_2 + w_2)(T - \tau) - w_1 (\tau - t_1) - p_1 [c_1 (t_0 - t_1) + c_2 (\tau - t_0)]}{p_1}.$$

2. Liegt der Schmelzpunkt der Substanz wesentlich höher als die Zimmertemperatur, so wird im allgemeinen die Erstarrungswärme bestimmt. Das Verfahren ist das umgekehrte des soeben besprochenen.

Der Körper wird bis zu der oberhalb der Schmelztemperatur t_0 gelegenen Temperatur t_1 erwärmt, und in das Kalorimeter eingeführt, dessen Temperatur T unterhalb der Temperatur t_0 liegt. Dann ist, wenn E die Erstarrungswärme ist, und die übrigen Zeichen die Bedeutung von oben haben, die vom eingeführten Körper (+ Gefäfs) abgegebene Wärmemenge

$$= p_1 [c_2 (t_1 - t_0) + E + c_1 (t_0 - \tau)] + w_1 (t_1 - \tau)$$

und die vom Kalorimeter aufgenommene Wärmemenge

$$= (p_2 + w_2)(\tau - T).$$

Es wird dann:

$$E = \frac{(p_2 + w_2)(\tau - T) - w_1(t_1 - \tau) - p_1 [c_2(t_1 - t_0) + c_1(t_0 - \tau)]}{p_1}.$$

Ausführung.

Es kann hier auf das Kapitel über spezifische Wärme verwiesen werden. Die Einführung der festen oder flüssigen Substanzen erfolgt meist in einem dünnwandigen Fläschchen (vgl. S. 110). Die spezifischen Wärmen der festen und flüssigen Substanzen werden möglichst für das in Betracht kommende Temperaturintervall bestimmt. Der Einfluſs der Strahlung wird in der S. 107 ausgeführten Weise berücksichtigt.

Die Bestimmung der Erstarrungswärme nach obiger Methode ist zuweilen sehr unsicher. Man erhält oft für Schmelz- und Erstarrungswärme sehr verschiedene Werte. — Hierbei spricht besonders der Umstand mit, daſs der feste Stoff sich nach der Erstarrung oft in ungleichen Zuständen befindet. Man sucht daher in manchen Fällen die Bestimmung der Erstarrungswärme zu umgehen.

Angenommen, der betreffende Stoff sei in der Kalorimeterflüssigkeit löslich, und sein Schmelzpunkt liege beisp. bei 60°. Dann bestimme man:

a) die Lösungswärme des festen Stoffes bei Zimmertemperatur (18°) nach S. 129;

b) die spezifische Wärme des festen Stoffes für das Temperaturintervall von Zimmertemperatur und (etwas unterhalb der) Schmelztemperatur. Diese spezifische Wärme wird leicht berechnet, wenn man auſser der Lösungswärme des bei Zimmertemperatur gelösten Stoffes die Wärmemenge kennt, welche den vorher auf etwa 55° erwärmten Körper beim Auflösen in der Kalorimeterflüssigkeit von 18° abgiebt;

c) die spezifische Wärme des verflüssigten Stoffes für das Temperaturintervall von 65—100°. Diese Gröſse berechnet sich aus der Differenz der Wärmemengen, welche der 1) auf 65° und 2) auf 100° erwärmte verflüssigte Körper beim Auflösen in der Kalorimeterflüssigkeit von Zimmertemperatur abgiebt.

Kennt man diese drei Gröſsen, so läſst sich die Schmelzwärme leicht berechnen, denn die Gesammtwärmemenge, welche 1 g des auf 65° erwärmten geschmolzenen Körpers im Kalorimeter abgab, setzt sich zusammen: a) aus der spezifischen Wärme der flüssigen Substanz multipliziert mit dem Tempera-

turintervall 65—60°; b) der Schmelzwärme bei 60°; c) der spezifischen Wärme des festen Stoffes multipliziert mit dem Temperaturintervall 60—18° und d) der auf 1 g bezogenen Lösungswärme bei 18°.

Berechnung der Schmelzwärme aus der Gefrierpunktserniedrigung.

Dieses indirekte Verfahren kann nur zur ungefähren Feststellung der Schmelzwärme dienen.

Nach van't Hoff ist

$$L = \frac{0{,}02\, T^2}{\varDelta}.$$

Hier bezeichnet L die Schmelzwärme des Lösungsmittels, T den Gefrierpunkt desselben von — 273,2° an gerechnet, und $\varDelta$ die molekulare Gefrierpunktserniedrigung für das betreffende Lösungsmittel. Die Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung betragen meist weniger als 5%.

Vgl. S. 83 und van't Hoff, Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 497, 1887; Eykmann, ibid. 3, S. 208, 1889.

Tabellen bekannter Schmelzwärmen, Berthelot, Méc. chim. I, S. 423, 1879, und Landolt-Börnstein, Tabellen, S. 188, 1883.

XIV. Die Verdampfungswärme.

Unter Verdampfungswärme versteht man die in Kalorien gemessene Wärmemenge, welche gebunden wird, wenn 1 g einer Flüssigkeit bei Siedetemperatur in Dampf von gleicher Temperatur übergeführt wird. Die Verdampfungswärme ist gleich der Kondensationswärme.

Molekulare Verdampfungswärme nennt man das Produkt aus Molekulargewicht und Verdampfungswärme.

Methode von R. Schiff.

Prinzip und Berechnung.

Es wird die Kondensationswärme festgestellt. Eine bestimmte Menge Flüssigkeit wird vergast, und der Dampf, so dafs jede vorherige Kondensation ausgeschlossen ist, in einem Kalorimeter wieder zur Flüssigkeit verdichtet.

Ist p die in Dampf übergeführte Flüssigkeitsmenge in Grammen, T die Siedetemperatur, τ die Endtemperatur im Kalorimeter, c die mittlere spezifische Wärme der Flüssigkeit zwischen T und τ^0, endlich V die Verdampfungswärme, so ist die von dem verflüssigten Dampf an das Kalorimeter abgegebene Wärmemenge in Kalorien: $= p[c(T - \tau) + V]$, und die vom Kalorimeterinhalt aufgenommene Wärmemenge ist, wenn P die Wassermenge in Grammen, w die Wasserwerte der Kalorimeterteile und t die Anfangstemperatur bezeichnet $= (P + w)(\tau - t)$. Die Gleichsetzung der beiden Ausdrücke ergiebt:

$$V = \frac{(P + w)(\tau - t) - p\,c\,(T - \tau)}{p}.$$

Apparat und Ausführung.

Das Kalorimeter hat die gewöhnliche Form (vgl. Kapitel spezif. Wärmen). Es ist aus Messing, mit Wassermantel umgeben und faſst zweckmäſsig 1 l Wasser.

Die Verdampfung der Flüssigkeit erfolgt in einem kleinen Rundkolben, welcher in einiger Entfernung vom Kalorimeter aufgestellt, und mit einer im Winkel von 120° nach aufwärts gekrümmten weiten Glasröhre von etwa 30 cm Länge mittelst Stopfen verbunden ist. Diese Röhre ist soweit als möglich mit Watte umwickelt und von einer äuſseren Röhre umgeben. Der Dampf gelangt aus der inneren Röhre in die am besten aus Silber hergestellte Vorrichtung Fig. 57. Der in Richtung des Pfeiles einströmende Dampf tritt erst dann in das bis fast zur oberen Öffnung reichende, innere, nach abwärts gerichtete Silberröhrchen, wenn dasselbe vollständig die Temperatur des Dampfes angenommen hat. Eine vorzeitige Kondensation wird hierdurch ausgeschlossen. Der Dampf stürzt alsdann in das durch Korkstopfen verbundene (silberne) Schlangenrohr Fig. 58, welches im Kalorimeter befindlich, höchstens 2 bis 3 mm aus dem Kalorimeterwasser herausragt. Das Schlangenrohr endigt unten in ein etwa 70 ccm fassendes Gefäſs; in demselben sammelt sich die kondensierte Flüssigkeit.

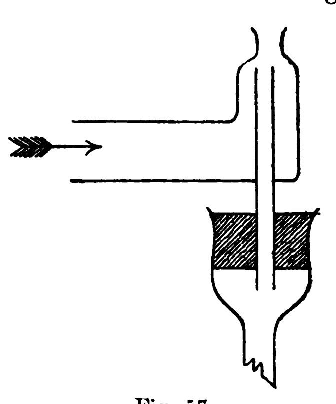


Fig. 57.

Das Thermometer wird in die Mitte des Kalorimeters oder

zwischen Metallschlange und Kalorimeterwand eingeführt, je nachdem man einen ringförmig gestalteten Rührer oder den recht zweckmäſsigen Rührer (Fig. 58) aus Messing mit Elfenbeingriff zur Verfügung hat.

Über die Bestimmung des Wasserwertes (Kalorimeter, Rührer, Thermometer) vgl. S. 102 und 105; derselbe sei etwa 15 bis 20 g.

Während des Versuches sind Kalorimeter und Thermometer durch Pappschirme sorgfältig vor dem Einfluſs der Strahlung seitens des erwärmten Kolbens und der heiſsen Röhrenleitung zu schützen.

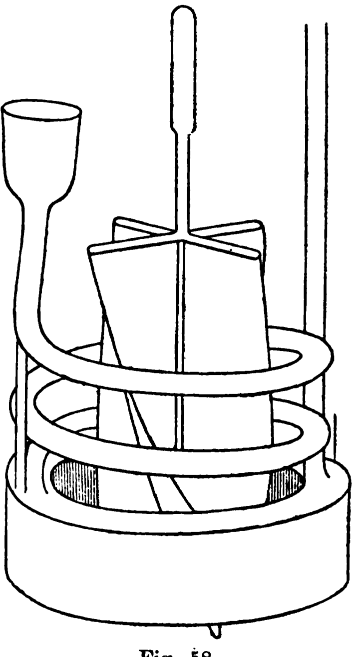


Fig. 58.

Bei Feststellung der Temperatur ist der Strahlungsverlust nach S. 107 in Rechnung zu ziehen, da die Versuchsdauer mindestens 5 Minuten beträgt.

Das Gewicht der verdampften Flüssigkeit wird durch Wägung im Schlangenrohr festgestellt. Man verdampft soviel Flüssigkeit (20 bis 30 g), daſs die Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers 4 bis 5° beträgt.

Nach Beendigung des Versuches und Entfernung der Flamme ist der kleine Stopfen (Fig. 57) zu öffnen, da sonst ein Teil der im Schlangenrohr befindlichen Flüssigkeit beim schnellen Eindringen der Luft herausgeschleudert werden könnte. Versuchssubstanz: Wasser, Verdampfungswärme = 537,3 cal.

Verdampfungswärme und Siedepunktserhöhung.

Ebenso wie die Schmelzwärme aus der Gefrierpunktserniedrigung läſst sich nach van't Hoff die Verdampfungswärme annähernd aus der Siedepunktserhöhung berechnen. Die Formel lautet:

$$W = \frac{0.02\, T_0^2\, p}{M\, T_1 - T_0}.$$

Näheres siehe S. 99, Tabellen über Verdampfungswärmen

siehe Berthelot, Méc. chim. I, S. 418, 1879, und Landolt-Börnstein, Tabellen S. 189 u. 190, 1883.

Verdampfungswärme organischer Stoffe, R. Schiff, Lieb. Ann. 234, S. 338, 1886 u. H. Jahn, Zeitsch. physik. Chem. 11, S. 790, 1893.

Bestimmung der Verdampfungswärme mit dem Eiskalorimeter, Dieterici, Wied. Ann. 38, S. 1, 1889 u. H. Jahn, Zeitschr. physik. Chem. 11, S. 788, 1893.

Über die besonderen Vorzüge der eiskalorimetrischen Methode vgl. S. 118.

XV. Thermochemische Konstanten.

Allgemeines.

Bisher wurde für die Bestimmung thermochemischer Gröfsen in den weitaus meisten Fällen das Mischungsverfahren angewandt. Die Wärmeeinheit ist daher die Kalorie von 18° (S. 101).

Da jedoch die Werte der Wärmetönungen in jenen kleinen Grammkalorien (cal.) gemessen, meist zu grofs und die letzten Ziffern zu ungenau werden, so wählt man besser als Einheit den 100fachen Wert jener Kalorie. Diese mit *K* bezeichnete grofse Kalorie ist annähernd gleich derjenigen Wärmemenge, welche nötig ist, um 1 g Wasser von 0° auf 100° zu erwärmen.

Aufserdem ist noch die Kalorie von Berthelot zu erwähnen, welche das 1000fache der kleinen Kalorie beträgt, und zum Unterschiede von cal. mit Cal. bezeichnet wird.

Die Wärmetönungen werden stets auf Gramm-Formelgewichte bezogen. Wegen ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ist letztere anzugeben; soweit das Mischungsverfahren angewandt wird, kommt vorzugsweise die Zimmertemperatur von 18° in Betracht.

Von den im Gebrauch befindlichen Bezeichnungsweisen ist diejenige von J. Thomsen wegen ihrer Kürze zu bevorzugen.

Danach besagt beisp. die thermische Gleichung:

$$\mathrm{K, Cl, O_3} = 959\,K,$$

dafs bei der Bildung einer Molekel Kaliumchlorat aus den



Elementen 959 grofse Kalorien frei werden (Bildungswärme); KCl, O_3 wäre die Wärmetönung des Salzes bei der Bildung aus Chlorkalium und Sauerstoff; K, Cl, O_3, aq die Wärmetönung, bei der Bildung einer Molekel Kaliumchlorat in wässeriger Lösung aus den Elementen, $KClO_3, aq$ die Wärmetönung, bei der Lösung einer Molekel Kaliumchlorat in einer bestimmten Wassermenge (Lösungswärme). $KOH aq, HCl aq$ wäre die Wärmemenge, welche bei der Neutralisation je einer Molekel Kaliumhydrat und Chlorwasserstoffsäure in verdünnter wässeriger Lösung frei wird (Neutralisationswärme). Der Einflufs des Aggregatzustandes wird, wenn Zweifel entstehen können, durch Indices bezeichnet (H_2O_{gas}, H_2O_{fl}, H_2O_{kr}).

Sind zwischen zwei Stoffen mehrere Prozesse möglich, etwa eine Verbindung und Zersetzung, so wird letztere durch ein Kolon angedeutet ($HgO : Cl_2$; $SbCl_3 : aq$).

Der wichtigste Fundamentalsatz der Thermochemie ist das Gesetz von Hess, nach welchem die einem chemischen Vorgang entsprechende Wärmetönung stets dieselbe ist, ob der Vorgang auf einmal oder in beliebig vielen, beliebig getrennten Phasen verlaufe. So ist beisp.:

$$C, O + CO, O = C, O_2$$

oder:

$$K, Cl = H, Cl, aq + K, O, H, aq + HCl aq, KOH aq - H_2, O - KCl, aq.$$

I. Die Neutralisationswärme.

Unter Neutralisationswärme einer einbasischen Säure und Basis versteht man die Wärmeentwickelung, welche bei der Mischung von je einer in Wasser gelösten Molekel Säure und Basis frei wird. Bei mehrbasischen Säuren unterscheidet man so viel Neutralisationswärmen, als Basizitäten vorhanden sind. ($H_3PO_4 aq$, $KOH aq$; $H_3PO_4 aq$, $2 KOH aq$; $H_3PO_4 aq$, $3 KOH aq$.)

Der Apparat.

Vorteilhaft ist die Anwendung eines Mischungskalorimeters (Fig. 59). *A* und *B* sind zwei cylindrische Gefäfse, etwas höher als breit, und von 1000 (*A*) bez. 500 (*B*), oder mindestens 500 bez. 250 ccm Inhalt. Als Material empfiehlt sich Platin und reines oder vergoldetes Silber; für schwächere Säuren und Basen ist auch (vernickeltes) Messing anwendbar, Glasgefäfse (S. 104) sind nur für sehr rohe Messungen brauchbar. Die äufseren Cylinder *C* und *D*, in welche *A* durch drei

Korkspitzen isoliert eingesetzt ist, bestehen aus (innen poliertem) Messing. *C* oder *D* ist doppelwandig und enthält Luft oder ist mit Wasser gefüllt; beide Gefäſse sind während des Versuches mit Deckeln versehen, welche passende Ausschnitte enthalten. Das Gefäſs *B* verengt sich unten zu einer Röhre *r*, die unterhalb des oberen Randes von *A* mündet und durch ein Ventil *v* geschlossen und geöffnet werden kann.

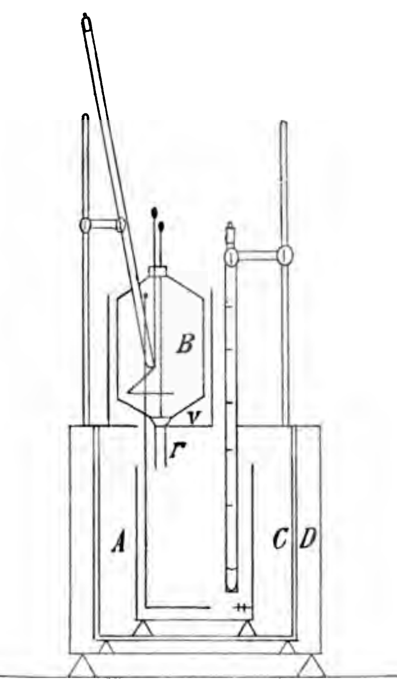


Fig. 59.

Als Rührvorrichtung für *A* und *B* empfiehlt sich einer der auf S. 105 erwähnten Rührer, welcher bei Ausführung einer gröſseren Anzahl von Versuchen mit einer Turbine (S. 59) verbunden werden kann.

Die Thermometer in *A* und *B* sind in $^1/_{50}$ Grade geteilt, und werden mittelst Lupe oder Fernrohr (nach vorherigem Anklopfen) bis auf 0,002° abgelesen. Von Zeit zu Zeit sind dieselben durch gleichzeitiges Eintauchen in eine Flüssigkeit auf ihre relativen Angaben zu prüfen; erforderlichenfalls ist eine Korrektion anzubringen.[1])

Über die Bestimmung des Wasserwertes (Gefäſs *A*, Rührer und Thermometer darin) vgl. S. 102 u. 105. Der Gesammtwasserwert betrage etwa 5—10 g.

Zwischen Kalorimeter und Beobachter ist ein Papp- oder Asbestschirm aufzustellen.

Ausführung und Berechnung.

Die Beobachtungen erfolgen bei möglichst konstanter Zimmertemperatur; dieselbe beträgt zweckmäſsig 18° bis höchstens 20°.

---

[1]) Vgl. auch J. Thomsen, Therm. Unters. III, S. 341, 1883.

Die Lösungen werden meist in sehr verdünntem Zustande untersucht; man löst gewöhnlich 1 g Äquivalentgewicht Säure und Basis in 100 oder 200 Molekeln Wasser ($NaOH + 100$ bez. $200\ H_2O$; $H_2SO_4 + 200$ bez. $400\ H_2O$).

Zuweilen wählt man die Verdünnungen noch gröfser, beisp. um Niederschläge zu vermeiden. Von der Anwendung konzentrierterer Lösungen wird möglichst abgesehen.

Die Menge der in die Kalorimetergefäfse eingefüllten Lösung ist vorteilhaft ein einfacher Bruchteil des Molekulargewichtes der Lösung; so wird beisp. von einer Lösung $NaOH + 100\,H_2O$ (Molekulargewicht = 1840 g) $^1/_4$ oder $^1/_6$ Molekulargewicht benutzt; die Lösung enthält dann 450 bez. 300 g Wasser; dementsprechend würde dann von einer Lösung $^1/_2 H_2SO_4 + 100 H_2O$ gleichfalls $^1/_4$ oder $^1/_6$ Äquivalent einzufüllen sein.

Das Abwägen der Lösungen erfolgt in den Kalorimetergefäfsen; ob die Säure oder Basis in *A* oder *B* eingefüllt wurde, ist meist gleichgültig.

Mit dem Beginn des Versuches, der Vermischung beider Flüssigkeiten, wartet man so lange, bis die Temperatur der Lösungen bei ständigem Rühren sich innerhalb mehrerer Minuten nur um einige Tausendstel Grade ändert. Dann wird nach Ablesung der Temperaturen das Ventil *v* geöffnet. Der Temperaturausgleich erfolgt meist (namentlich, wenn keine Fällung eintritt) innerhalb 1 Minute. Ist die Temperatur, wie gewöhnlich, nicht über 1^0 von der Temperatur der Umgebung verschieden, so bleibt dieselbe während mehrerer Minuten konstant.

Eine Korrektion betreffs der Strahlungsverluste ist dann nicht erforderlich, anderenfalls siehe S. 107.

Sind a und b die in *A* und *B* enthaltenen Gramme Lösungswassers (gewöhnlich $a = b$), sind ferner t_a und t_b die Temperaturen in *A* und *B* zur Zeit der Mischung, ist τ die gemeinsame Endtemperatur des Systems, w der Wasserwert der in Betracht kommenden Apparatenteile, und endlich $1/p$ der Bruchteil eines Gramm-Molekulargewichtes, welcher in den in *A* und *B* enthaltenen Lösungen gelöst war, so ist die Neutralisationswärme N für je 1 Gramm-Molekulargewicht von Säure und Basis in grofsen Kalorien (S. 124) = K gegeben durch den Ausdruck:

$$N = \frac{p}{100}\left[b(\tau - t_b) + (a + w)(\tau - t_a)\right].$$

Die spezifische Wärme der Lösungen wurde hier = 1 gesetzt, was für die in Betracht kommenden Verdünnungen

geschehen darf. Der Fehler beträgt weniger als 1 %; vgl. die Tabellen der spez. Wärme, Thomsen, Therm. Unters. I, S. 46, 1882.

Besondere Regeln bei der Bestimmung von Neutralisationswärmen.

Handelt es sich um die Wärmetönung bei der Neutralisation einer mehrbasischen Säure mit einer monovalenten Basis, oder einer polyvalenten Basis mit einer einbasischen Säure so wird man die Wärmetönungen bei der Neutralisation für jede der Basizitäten einzeln berechnen.

Niederschläge sind möglichst zu vermeiden; falls sie eintreten, ist die Präcipitationswärme (S. 130) von der Neutralisationswärme zu subtrahieren. Bei unvollständiger Fällung wird die nötige Korrektion berechnet.

Der Aggregatzustand der auf einander wirkenden Stoffe ist, in den Fällen, wo Zweifel möglich sind, anzugeben; wenn Säure oder Basis fest bez. gasförmig ist, sind, soweit dies möglich ist, Korrektionen unter Berücksichtigung der Schmelz- und Lösungs- bez. Absorptionswärmen (S. 130) auszuführen. So ist beisp. von der Wärmetönung ($2 NaOH aq, CO_2$), welche sich auf die Neutralisation von wässrigem Natron durch gasförmige Kohlensäure bezieht, die Wärmetönung (CO_2, aq), d. h. die Absorptionswärme der Kohlensäure zu subtrahieren, damit man zu der eigentlichen Neutralisationswärme ($2 NaOH aq, CO_2 aq$) für die gelösten Verbindungen gelangt.

Ist die direkte Vermischung von Säure und Basis aus besonderen Gründen nicht möglich, oder eine Kontrollbestimmung erwünscht, so erfolgt eine indirekte Bestimmung, entweder indem man ein geeignetes Salz durch eine Säure (bez. Basis) zersetzt oder zwei Salze aufeinander wirken läſst (vgl. S. 125, Gesetz von Hess).

Die Neutralisationswärme von Baryumhydrat mit Chlorsäure läſst sich beisp. berechnen nach der Gleichung:

$$BaCl_2O_6 aq, H_2SO_4 aq = BaO_2H_2 aq, H_2SO_4 aq - BaO_2H_2 aq, 2 HClO_3 aq.$$

Ebenso kann man die Gleichung aufstellen:

$$BaCl_2 aq, K_2SO_4 aq = BaO_2H_2 aq, H_2SO_4 aq - BaO_2H_2 aq, 2 HCl aq - 2 KOH aq, H_2SO_4 aq + 2 KOH aq, 2 HCl aq.$$

Sind vier Gröſsen bekannt, so läſst sich die fünfte berechnen.

Tabellen bekannter Neutralisationswärmen, siehe Thomsen,

Therm. Unters. I, S. 295 u. 418, 1882, und Berthelot, Méc. chim. I, S. 384, 1879. Einfluſs der Temperatur, Thomsen, Therm. Unters. I, S. 68, 1882.

Über Messung von Neutralisationswärmen mit dem Eiskalorimeter, Jahn, Wied. Ann. 43, S. 307, 1891.

2. Die Lösungswärme.

Allgemeines.

Unter Lösungswärme versteht man die Wärmetönung, welche beim Lösen eines Molekulargewichtes eines Körpers in einer gegebenen Anzahl Wassermolekeln (oder Molekeln eines anderen Lösungsmittels) eintritt.

Die Lösungswärme ist bald positiv, bald negativ. Sie ändert sich mit der Menge des angewandten Wassers, desgleichen mit der Temperatur. Beides ist daher anzugeben.

Apparat und Ausführung.

Es wird das S. 104 beschriebene Mischungskalorimeter angewandt. Dasselbe kann mit einem Beckmann'schen Thermometer versehen sein. Zu roheren Bestimmungen werden zuweilen Glasapparate benutzt (S. 104).

Über die Menge des zu lösenden Stoffes gelten die Bemerkungen S. 127. Auch hier löst man einen rationalen Bruchteil eines Gramm-Molekulargewichtes $= 1/p$ in einer solchen Menge Wasser, daſs die Lösung auf 1 Äquivalent des betreffenden Stoffes 200 oder 400 Wassermolekeln enthält.

Die $1/p$ Molekulargewicht des zu lösenden Stoffes entsprechende Wassermenge $= a$ g wird im Kalorimeter abgewogen.

Ist dessen Wasserwert (S. 102 u. 105) $= w$, τ die Endtemperatur des Systems, t die Anfangstemperatur, so ist die Lösungswärme L in groſsen Kalorien $= K$ gemessen,

$$L = \frac{p}{100}(a + w)(\tau - t).$$

Die spezifische Wärme der Lösung wurde hierbei annähernd $= 1$ gesetzt. Es ist dies nur für verdünntere Lösungen, nicht für konzentriertere erlaubt. Siehe für diesen Fall die Tabellen der spezifischen Wärmen, Thomsen, Therm. Unters. I, S. 46, 1882, und Berthelot, Méc. chim. I, S. 495, 1879.

Bezüglich der Ausführung der Versuche ist den früheren Mitteilungen über die Mischungsmethode S. 104 u. f. nur hinzuzufügen, daſs man den Versuch erst dann beginnt, wenn der zu lösende Stoff die Temperatur t des Kalorimeterwassers an-

genommen hat. Derselbe wird zu diesem Zweck meist in einem abgeschmolzenen Stück eines dünnwandigen Reagiergläschens in gewogener Menge in das Kalorimeterwasser eingeführt; nach erfolgtem Temperaturausgleich wird die Glashülle mit Hilfe des Rührers oder zweier in das Kalorimeter eingeführter Glasscherben zerstofsen, und ihr Wasserwert (S. 102 und 105) in Rechnung gebracht.

Die Genauigkeit des Resultates hängt von der Schnelligkeit der Auflösung ab; dauert der Versuch mehrere Minuten, oder beträgt die Temperaturerhöhung bez. Erniedrigung mehrere Grade, so ist der Strahlungsverlust nach S. 107 zu berücksichtigen.

Versuchssubstanzen: $1 NaCl + 100 H_2O$ Lösungswärme $=$ $- 11{,}8\,K$; $[MgSO_4 + 7 H_2O] + 393 H_2O$, Lösungswärme $=$ $- 38\,K$ (nach Thomsen).

Über schwer lösliche Stoffe vergleiche die besonderen Methoden, Thomsen, Therm. Unters. II, S. 232, 1882; III, S. 328 und 341, 1883.

Zuweilen bestimmt man hier die der Lösungswärme numerisch gleiche Präcipitationswärme, d. i. die Wärmemenge, welche bei der Abscheidung eines Gramm-Formelgewichtes des betreffenden Stoffes aus der Lösung frei wird. So z. B. führt man, unter Anwendung einer geeigneten Reaktion, die Bildung eines Stoffes in Lösung: 1) in solcher Verdünnung herbei, dafs keine, 2) dafs eine möglichst vollkommene Präcipitation erfolgt. Aus dem Unterschiede beider Wärmetönungen wird dann die Lösungswärme berechnet.

Wird die Lösungswärme krystallwasserhaltiger Stoffe bestimmt, so ist Sorge zu tragen, dafs der Wassergehalt eher den normalen Krystallwassergehalt des Stoffes um ein geringes übertrifft, als dafs ein Krystallwasserverlust stattfindet. Die Menge des Lösungsmittels wird dann so bemessen, dafs, wenn n Molekeln Krystallwasser vorhanden sind, $200 - n$, bez. $400 - n$ Molekeln Wasser auf 1 Äquivalent des Stoffes in Anwendung kommen ($Na_2SO_4 + 10 H_2O$, $390 H_2O$), siehe Hydratationswärme S. 132.

Der Aggregatzustand des zu lösenden Körpers ist stets zu berücksichtigen und wenn erforderlich anzugeben.

Bei den Gasen spricht man von Absorptionswärme, d. i. diejenige Wärmemenge, welche bei der Lösung von einem Molekulargewicht eines Gases in einer konstanten Wassermenge frei wird, vgl. Thomsen, Therm. Unters. I, S. 257, 1882. Tabellen von Lösungs- und Absorptionswärmen siehe Thomsen, Therm. Unters. III, S. 195 u. f., 1883 u. Berthelot, Méc. chim. I,

S. 394 u. f.; S. 511 u. f., 1879. Einfluſs der Temperatur auf die Lösungswärme, Thomsen, Therm. Unters. I, S. 70, 1882.

Anwendung des Eiskalorimeters zur Bestimmung von Lösungswärmen, Scholz, Wied. Ann. 45, S. 195, 1892.

3. Die Verdünnungswärme.

Verdünnungswärme ist diejenige Wärmemenge, welche bei der Verdünnung einer Lösung mit weiterem Lösungsmittel frei oder gebunden wird.

Man spricht von einer Verdünnungswärme von HCl 50 aq, 50 aq; HCl 25 aq, 75 aq; HCl 40 aq, 60 aq etc. und wählt die Menge des Wassers gewöhnlich so, daſs sich die Wassermenge der Lösung und die neu hinzutretende Wassermenge zu einer konstanten Zahl ergänzen, also HCl n aq, 100 — n aq.

Man kann die Verdünnungswärme analog der Lösungswärme bestimmen, indem man die zu verdünnende Lösung in einem zugeschmolzenen Röhrchen einführt, welches nach erfolgtem Temperaturausgleich zerstoſsen wird.

Häufig findet aber auch das Kalorimeter Fig. 59, S. 126 Verwendung. Das Wasser befindet sich meist in A, die Lösung in B. Bei gröſseren Konzentrationen sind zuweilen besondere Vorsichtsmaſsregeln nothwendig. Die Quantität der angewandten Lösung wird so bemessen, daſs dieselbe einen einfachen Bruchteil eines Molekulargewichts $= 1/p$ enthält (vgl. S. 127).

Über die Ausführung der Versuche vgl. dieselbe Seite; doch ist der Strahlungsverlust hier meist nach S. 107 zu berücksichtigen.

Es sei t_a die Temperatur des Wassers, t_b diejenige der Lösung, τ die korrigierte Endtemperatur der Mischung, c deren spezifische Wärme, w der Wasserwerth (S. 102 und 105) des unteren Behälters A (mit Rührer und Thermometer); a sei das Gewicht des Wassers, b dasjenige der zu verdünnenden Lösung und $1/p$ sei der Bruchteil eines Gramm-Molekulargewichts des gelösten Körpers, welches die angewandte Lösung enthielt, dann ist die Verdünnungswärme V in grossen Kalorien $= K$ gemessen:

$$V = \frac{p}{100}\left[(\tau - t_b)\left((a+b)\,c + w\right) - (t_a - t_b)(a + w)\right].$$

Zur genaueren Feststellung der Verdünnungswärme müſste demnach die spezifische Wärme der entstandenen Lösung bekannt sein; vgl. die Tabellen der spezifischen Wärmen Thomsen,

Therm. Unters. I, S. 46, 1882; Berthelot, Méc. chim. I, S. 495 u. f., 1879, und Landolt-Börnstein's Tabellen, S. 185, 1883.

Man kann jedoch auch die Verdünnungswärme für solche Lösungen genau bestimmen, deren spezifische Wärme unbekannt ist. Es ist dann nur die Temperatur des Wassers in *A* so zu wählen, dass die durch Verdünnung entstandene Lösung dieselbe Temperatur hat, wie die ursprüngliche in *B* (vgl. hierüber Thomsen, Therm. Unters. III, S. 43, 1883. Versuchssubstanz: $[NaCl + 10\,H_2O] + 40\,H_2O$; $V = -5{,}3\,K$; $[MgSO_4 + 20\,H_2O] + 30\,H_2O$, $V = +2{,}8\,K$ (nach Thomsen) Tabellen der Verdünnungswärmen: Thomsen, Therm. Unters. III, S. 37, 1883; über den Einfluss der Temperatur auf die Verdünnungswärme ibid. I, S. 80, 1882.

4. Die Hydratationswärme.

Die Hydratationswärme ist die Wärmemenge, welche bei der Verbindung einer Gramm-Molekel eines Stoffes mit einer bestimmten Anzahl Wassermolekeln zu einem Hydrat frei wird.

Man erhält die Hydratationswärme durch Subtraktion der Lösungswärmen des krystallwasserhaltigen vom krystallwasserfreien Stoffe. Beisp. ist $MgSO_4$, $7\,H_2O = MgSO_4$, aq $-$ $MgSO_4\,7\,H_2O$, aq. Die Methode ist demnach diejenige zur Bestimmung der Lösungswärmen S. 129.

Die Wärmetönung bei der Aufnahme der ersten, zweiten, dritten Molekel Krystallwasser ist sehr häufig verschieden, man sucht daher häufig die Wärmetönung für jede einzelne Wassermolekel festzustellen.

Ist L_o die Lösungswärme der wasserfreien, L_w diejenige der Verbindung mit maximalem Krystallwassergehalt, L_n die Lösungswärme der nur n Molekeln Wasser enthaltenden Verbindung, und bezeichnet m die Maximalzahl von Wassermolekeln, so sind:

$$\frac{L_o - L_w}{m} \quad \text{und} \quad \frac{L_o - L_n}{n}$$

die mittleren Wärmetönungen, mit welchem sämmtliche m bez. die ersten n Molekeln gebunden werden. Sind beide Gröſsen gleich, so ist der Schluſs berechtigt, daſs sämmtliche Wassermolekeln mit gleich groſser Wärmetönung gebunden werden.

Die teilweise und gänzliche Entwässerung findet im Trocken-

schranke statt; der Stoff mit maximalem Krystallwassergehalt gelangt derart zur Lösung, dafs eher ein kleines Plus, als Minus an Krystallwasser vorhanden ist. Über die zur Lösung angewandte Wassermenge siehe S. 130.

Folgendes Beispiel diene als Erläuterung:

Thomsen fand bei der Lösung von 1 $Na_4P_2O_7$ in 800 Mol. H_2O:

	Molekeln Krystallwasser $= n$	Lösungswärme des Salzes $Na_4P_2O_7$, nH_2O	Mittlere Wärmetönung bei der Aufnahme der n Wassermolekeln
für 1 $Na_4P_2O_7$	0 H_2O	118,50 K	— —
„ 1 $Na_4P_2O_7$	1,480 H_2O	82,49 K	36,01 : 1,480 = 24,3 K
„ 1 $Na_4P_2O_7$	5,074 H_2O	1,23 K	119,73 : 5,074 = 23,6 K
„ 1 $Na_4P_2O_7$	5,962 H_2O	21,39 K	139,89 : 5,962 = 23,5 K
„ 1 $Na_4P_2O_7$	10 H_2O	116,70 K	235,20 : 10,0 = 23,5 K

Die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermolekeln ist also bei Natriumpyrophosphat gleich oder nahezu gleich grofs, was übrigens meistens nicht der Fall ist.

Tabellen von Hydratationswärmen vgl. Thomsen, Therm. Unters. III, S. 187, 1883, und Berthelot, Méc. chim. I, S. 359 und 392, 1879.

5. Die Verbrennungswärme.

Verbrennungswärme ist diejenige in Kalorien gemessene Wärmemenge, welche bei der vollständigen Verbrennung von einem Gramm-Molekulargewicht eines Stoffes frei wird.

Die kalorimetrische Bombe (Methode von Berthelot.)[1]

Prinzip und Berechnung.

In einem geeigneten Gefäfse — der kalorimetrischen Bombe — wird der betreffende Stoff unter mehr oder weniger grofsen Drucken mit einer Sauerstoffatmosphäre umgeben, und nach Einführung der Bombe in das Kalorimeter auf elektrischem Wege explosionsartig verbrannt.

Ist die Anfangstemperatur im Kalorimeter t, die Endtemperatur τ, ferner P das Gewicht des im Kalorimeter befindlichen Wassers, und w der Gesammtwasserwert von Kalori-

[1]) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) 23, S. 160, 1881; Compt. rend. 115 S. 201, 1892, und Stohmann, Journal prakt. Chem. N. F. 39 S. 503, 1889.

meter, Rührer, Thermometer und Bombe, endlich p die Gewichtsmenge der in der Bombe verbrannten Substanz und m deren Molekulargewicht, so ist die in grofsen Kalorien (K) entwickelte Wärmemenge:

$$= \frac{1}{100}(P + w)(\tau - t)$$

und die Verbrennungswärme bei konstantem Volumen wird:

$$Q_v = \frac{m}{100p}(P + w)(\tau - t).$$

Es ist im allgemeinen üblich, die Verbrennungswärme auf konstanten Druck zu beziehen:

Diese Reduktion der Wärme von konstantem Volumen auf konstanten Druck kann für eine feste oder flüssige Verbindung von der Formel $C_mH_nO_r$ erfolgen nach der für die Temperatur von 18° giltigen Formel:

$$Q_p = Q_v + 0{,}291\left(\frac{n}{2} - r\right),$$

wo Q_p und Q_v, die Verbrennungswärmen bei konstantem Druck und Volumen für 18°, und n bez. r die Anzahl der Wasserstoff und Sauerstoffatome bezeichnen.

Von ganz allgemeiner Giltigkeit ist die Formel:

$$Q_p = Q_v + 0{,}02\,q\,T.$$

Hier bezeichnet q die Anzahl von Molekulargewichten gasförmiger Produkte, welche bei der Reaktion verschwinden, T die absolute Temperatur. Bei 18° hat man demnach für jedes Molekulargewicht eines Gases, welches bei der Reaktion verschwindet, $0{,}02 . 291\,K = 5{,}82\,K$ der gefundenen Verbrennungswärme hinzuzuaddieren, für jedes Molekulargewicht eines Gases, welches entsteht, dieselbe Kalorienzahl zu subtrahieren.[1])

Der Apparat.

1. Das Kalorimeter. Das Kalorimeter ist in einem Arbeitsraum aufzustellen, welcher möglichst genaue Temperaturregulierungen zuläfst.

Ein inneres cylindrisches Messinggefäfs (20 cm Höhe und 15 cm Weite und 5—600 g Gewicht) befindet sich in einem weiteren doppelwandigen, mit Wasser gefüllten Gefäfse aus gleichem Metall in einem allseitigen Abstande von 10 bis 15 cm. Die Isolirung beider Gefäfse erfolgt vorteilhaft durch Ebonit-

[1]) **Ostwald**, Allgem. Chemie, Aufl. II, Bd. 2, S. 81 u. 370, 1892; **Berthelot**, Méc. chim. I, S. 116, 1879, und Ann. chim. phys. (5) 23, S. 168, 1881.

klötzchen, welche durch Glasstäbe aneinander befestigt sind. Das Rührwerk (etwa 200 g Gewicht) kann aus drei ringförmigen Messingblechen hergestellt werden, die durch Drähte derart unbeweglich miteinander verbunden sind, dafs die Scheiben cylindrisch übereinander liegen, und die Drähte sich oberhalb des Cylinders in dessen Axe vereinigen.

Das Rührwerk soll den ganzen Raum zwischen der Aussenwand der Bombe und der Innenwand des Kalorimetergefäfses einnehmen. Die Durchmesser der Scheiben sind daher bei einem Durchmesser der Bombe von 10 cm, und des Kalorimeters von 15 cm, 10,5 bez. 14,5 cm. Die Bewegung des Rührwerkes mufs gleichmäfsig und in völlig vertikaler Richtung erfolgen. Man befestigt daher den oberen Vereinigungspunkt der Drähte mittelst Schrauben an einem Schlitten, welcher sich infolge excentrischer Befestigung an einer mittelst Turbine bewegten Scheibe in vertikaler Richtung bewegt.

Diese Bewegung mufs ferner so erfolgen, dafs bei der tiefsten Stellung des Rührwerks die untere Platte fast den Boden berührt, bei der höchsten Stellung die obere Platte bis dicht unter die Wasseroberfläche gelangt, ohne den Wasserspiegel zu erreichen.

Um die Einführung des Thermometers zu ermöglichen, sind in den oberen Scheiben des Rührwerkes zwei entsprechende Ausschnitte angebracht.

Das (Beckmann'sche) Thermometer mufs sorgfältig geprüft werden. Es ist in $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ geteilt, so dafs man mittelst Lupe noch 0,002° mit Sicherheit ablesen kann. (Das Anklopfen ist nicht zu vergessen). Die nötigen Stativvorrichtungen für Rührwerk und Thermometer werden zweckmäfsig an den äufseren Kalorimetermantel angebracht.

2. Die Bombe (Fig. 60).

Die Bombe besteht wesentlich in einem aus Gufsstahl gedrehten Tiegel *A*, welcher mittelst eines stählernen Deckels *b* hermetisch verschliefsbar ist. Tiegel wie Deckel sind im Innern mit starkem Platin ausgekleidet. Das Gewicht des angewandten Stahles und Platins ist derart, dafs bei einem Inhalt der Bombe von etwa 300 cm gegen 1200 g Platin und 2700 g Stahl[1]) zur

---

[1]) Hier sind annähernd die Zahlen für die von Stohmann benutzte Bombe zu Grunde gelegt; Berthelot's Bombe (Ann. chim. phys. (5), 23, S. 160, 1881) fafste nur 200—250 cm, die Menge des verwandten Platins beträgt kaum mehr als die Hälfte, ebenso wurde auch weit weniger Stahl zu ihrer Herstellung verwandt. Auch das Kalorimeter ist entsprechend kleiner.

Verwendung kommen, so daſs einschlieſslich eines kleinen

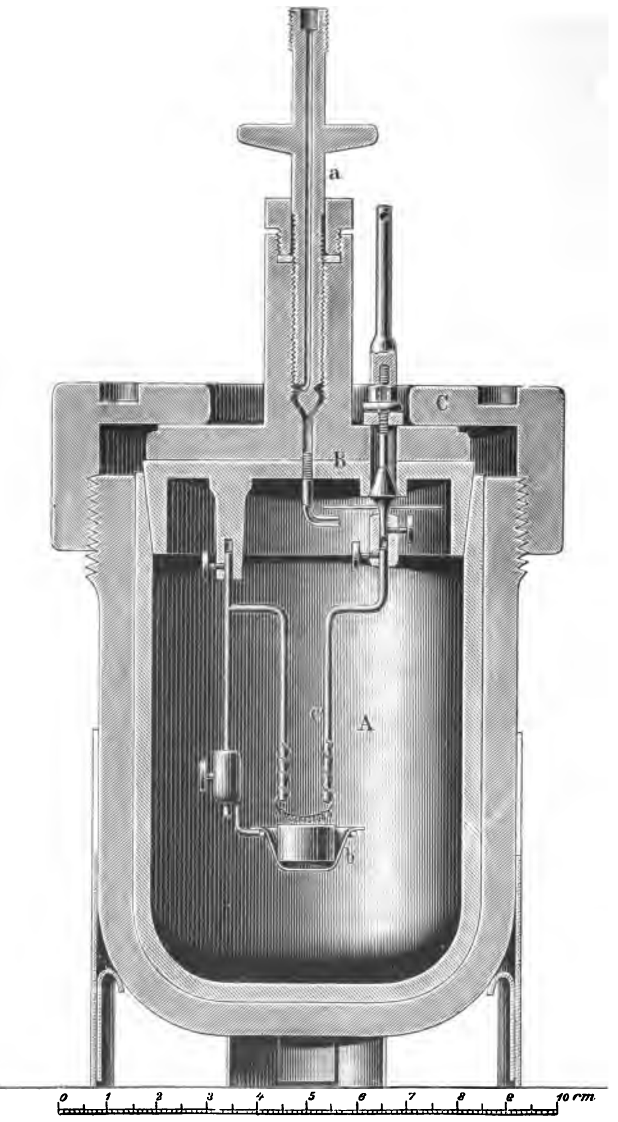


Fig. 60.

Messinggestelles, auf welches die Bombe ruhend in das Kalorimeter eingeführt wird, ihr Gesammtgewicht ca. 4 kg beträgt.

Die Art des Verschlusses von Bombe mit Deckel ist aus der Figur ersichtlich.

Der Platinrand des Deckels ist sorgfältig in die konische Erweiterung des Tiegels eingeschliffen. Um den Deckel fest auf den Tiegel zu drücken, ist derselbe umgeben von dem aus Stahl gefertigten Schraubenstück *C*, welches mit dem Tiegel fest verschroben wird. Damit diese Schraube *C* fest angezogen werden kann, sind in ihre obere Fläche zwei Vertiefungen gebohrt, in welche sich zwei Bolzen einer (in die Figur nicht aufgenommenen) Stahlklaue einsetzen.

Die Bombe wird nach Füllung mit Sauerstoff und Substanz in einen aus zwei Hälften bestehenden, mit weichem Blei gefütterten Stahlring unverrückbar eingespannt, und durch kräftiges Anziehen jener Stahlklaue alsdann ihr fester Verschlufs gesichert. Zweckmäfsig wird vorher der obere Teil der konischen Verengung des Deckels *B* — vorsichtig — mit einer dünnen Fettschicht überzogen.

Die Vorrichtung *a* in Figur 60 dient zur Füllung der Bombe mit Sauerstoff und der etwa zu verbrennenden Gase, ebenso zur nachherigen Entleerung der Verbrennungsgase.

Es ist ein Stahlcylinder mit innerem Kanal für die Gase, welcher durch die 3 bis 4 cm lange Schraubvorrichtung so gestellt werden kann, dafs entweder das untere konische Abschlufsventil einen festen Verschlufs bildet, oder dafs der innere Leitungskanal für die ab- oder zugeführten Gase mit dem kurzen, rechtwinkelig gebogenen Platinröhrchen in Verbindung steht, welches vom unteren Ende der Vorrichtung in das Innere der Bombe hineinführt.

Ist die Schraube vollständig herabgedreht, so soll die Bombe hermetisch verschlossen sein; eine halbe Drehung nach aufwärts wird dann genügen, damit die Gase nach Innen eindringen können.

Zur Aufnahme der festen oder flüssigen Substanz befindet sich im Innern der Bombe ein Platinschälchen *b*, welches in einem Platinringe ruht, der wiederum an einem am Deckel befestigten starken Platindrahte höher oder tiefer gestellt werden kann. Diese Vorrichtung ist nötig, damit die Substanz sich g a n z u n m i t t e l b a r unter den die Entzündung einleitenden Poldrähten $c\,c'$ befindet.

Da der Poldraht *c* mit dem Platinträger der Schale fest verlötet, also mit der ganzen Bombe leitend verbunden ist, mufs c' sorgfältig isoliert sein. Dies wird durch einen kleinen, mit c' leitend verbundenen und in den Deckel luftdicht eingeschlossenen Platinkonus ermöglicht, welcher mit einem dünn-

wandigen Stückchen schwarzen Kautschuk überzogen wird. (Ein Schellacküberzug ist weniger dauerhaft.) Beim Austritt aus dem Deckel wird ein kleiner Elfenbeinring über den den Konus tragenden Platinstift geschoben, und der luftdichte Verschlufs durch Anziehen einer Schraube herbeigeführt, indem gleichzeitig der isolierende Kautschuk sich zu einer haardünnen Membran zusammenprefst. Es ist Sorge zu tragen (namentlich vor der ersten Verbrennung), dafs beim Anziehen der Schraube nicht etwa kleine Kautschukteile in das Innere der Bombe gelangen; eventuell sind dieselben zu entfernen; auch kann zwischen dem Deckel und dem in die Bombe hineinragenden Stift des Konus noch ein durchbohrtes Glimmerblättchen geschoben werden, damit jeder Gefahr einer Verbrennung des Kautschuks vorgebeugt wird.

Die Entzündung der Substanz wird mit Hilfe von feinem unter Glühen abschmelzendem Eisendraht (Blumendraht) bewirkt, welcher durch Umwickeln einer stärkeren Nadel spiralig aufgerollt und mittelst feinen Platindrahtes an c und c_1 befestigt wird. Um c und c_1 von einem etwa bei der Verbrennung entstandenen dünnen nichtleitenden Überzuge von Eisenoxyduloxyd zu reinigen, werden die Enden von Zeit zu Zeit in geschmolzenes Kaliumbisulfat getaucht. Um ferner für das zu Eisenoxyduloxyd verbrannte Eisen eine leicht zu berechnende Korrektion anbringen zu können, nimmt man, da gleiche Längen des käuflichen Blumendrahtes annähernd gleiches Gewicht haben, den zu verwendenden Draht stets gleich lang = 5 cm, so dafs das Gewicht (etwa 0,006 g) nur einmal zu bestimmen ist.

Das Erglühen des Drahtes wird mit Hilfe dreier Bunsen'scher Chromsäureelemente bewirkt; der Draht verbrennt, die glühenden Kügelchen des Oxyduloxyds fallen auf die unmittelbar darunter befindliche Substanz, und führen in den weitaus meisten Fällen deren Entzündung herbei.

3. Vorrichtungen zur Einführung des Sauerstoffs.

Der zu verwendende Sauerstoff soll kein Chlor oder Kohlenoxyd enthalten. Von Spuren des ersteren Gases wird derselbe durch Behandlung mit Kalihydrat befreit, während Beimengungen von Kohlenoxyd zunächst am besten durch Palladiumchorür festgestellt werden können. Beimengungen brennbarer Gase, wie vor allem auch aus den Pumpvorrichtungen mitgerissene Öltröpfchen, werden unschädlich gemacht, indem der Sauerstoff erst ein längeres, in einem Verbrennungsofen erhitztes Kupferrohr passiert, und dann erst nach Abkühlung in einem spiralförmigen engeren Rohr in die Bombe gelangt. Die Hauptmenge des etwa aus der Pumpe mitgenommenen Öls wird

zunächst mechanisch zurückgehalten, indem unmittelbar hinter dem Druckventil der Pumpe in einem Metallcylinder eine gröſsere Anzahl feiner Drahtnetze in sehr geringen Abständen voneinander angebracht sind. Kohlensäurebeimengung ist unschädlich. Auch soll der Sauerstoff, um Korrektionen zu vermeiden, mit Wasserdampf gesättigt, also nicht getrocknet werden.

Sehr zweckmäſsig ist die Verwendung der jetzt im Handel befindlichen Sauerstoffbomben, in denen sich der Sauerstoff unter einem Drucke von ca. 120 Atmosphären eingeschlossen findet. Man kann denselben aus einem gewöhnlichen Gasometer am besten in die kalorimetrische Bombe einpumpen mit Hilfe einer gut gearbeiteten Saug- und Druckpumpe, deren Stiefel mit einem Mantel flieſsenden kalten Wassers umgeben ist, da sonst der durch Reibung erhitzte Stiefel in Berührung mit Öl und stark verdichtetem Sauerstoff zu Explosionen Veranlassung geben kann.

Die Pumpe ist mit einem Manometer zu versehen, welches $^1/_{10}$ Atmosphären anzeigt.

Einzelheiten über die Ausführung der Methode.

Der Wasserwert von Kalorimeter und Rührer (S. 102 und 105) kann einfach bestimmt werden, indem das Gewicht in Grammen mit der spezifischen Wärme des Messings = 0,094 multipliziert wird. Doch ist es zweckmäſsig, für die zum Kalorimeter verwandte Messingsorte die spezifische Wärme festzustellen. Auch darf nur das Gewicht des Rührwerkes, soweit dasselbe während der Versuche bei der höchsten Stellung im Kalorimeterwasser eintaucht, in Betracht gezogen werden.[1]) Eine weitere Bestimmung des Wasserwertes von Kalorimeter und Rührwerk, soweit letzteres in Betracht kommt, läſst sich zur Kontrolle in der Weise ausführen, daſs eine auf eine konstante Temperatur (etwa 60°) erwärmte Wassermenge aus einem umwickelten Gefäſs — schnell — bis zur erforderlichen Höhe in das (Rührwerk und Thermometer enthaltende) Kalorimeter eingegossen wird. Aus der an das Metall abgegebenen Wärmemenge läſst sich dann durch Multiplikation der Temperaturdifferenz des Wassers mit seinem Gewicht, und Division des Produktes durch die Temperaturerhöhung der Metallteile der Wasserwert derselben (einschlieſslich des Thermometers) berechnen. Bei den angegebenen Dimensionen und Gewichten von Kalorimeter und Rührer wird deren Gesammtwasserwert

[1]) Eine direkte, vielleicht noch etwas genauere Methode der Wasserwertsbestimmung von Kalorimeter und Rührwerk siehe Stohmann, Journ. prakt. Chem. 39, S. 528, 1889.

ca. 60 bis 70 g betragen. Über den Wasserwert des eingetauchten Thermometerteiles siehe auch S. 106.

Der Wasserwert der Bombe mit Messingfufs wird zur genauen Feststellung nach mehreren Methoden bestimmt:

1. werden die Gramme von angewandtem Stahl, Platin und Messing mit den bezüglichen Werten der spezifischen Wärme in bekannter Weise multipliziert (spezifische Wärme des Stahls = 0,1097, des Platins = 0,0324 und des Messings = 0,094).

2. kann man die Bombe nebst Rührwerk in das Kalorimetergefäfs einführen, und nach — schnellem — Eingiefsen von vorher auf genau t^0 (60^0) erwärmtem Wasser bis zur vollständigen Benetzung der Bombe, die Summe der Wasserwerte von Bombe, Kalorimeter und Rührwerk berechnen (siehe oben).

3. erwärmt man die Bombe längere Zeit in einem Wasserbade auf eine bis auf 100stel Grade konstante Temperatur von etwa 30^0 und führt dieselbe dann so schnell als möglich in das mit Wasser von konstanter Zimmertemperatur hinlänglich gefüllte Kalorimeter über. Die Temperaturerhöhung des Kalorimeterinhaltes, multipliziert mit dem Gesammtwasserwerte desselben und dividiert durch die Temperaturabnahme der Bombe, ergiebt deren Wasserwert.

Eine kleine Korrektion ist infolge des der Bombe von der Erwärmung anhaftenden Wassers anzubringen. Das annähernde Gewicht desselben wird durch mehrfache Wägungen der benetzten Bombe festgestellt; ist deren Aufsenfläche vorher mit einer Spur Fett überzogen, so beträgt die anhaftende Wassermenge nur einige Gramm, deren Zahl von dem gefundenen Wasserwert der Bombe einfach zu subtrahieren ist.

Der Wasserwert der Bombe, welcher für die angegebenen Gewichte gegen 350 g betragen würde, läfst sich nach den verschiedenen Methoden bis auf 1—2 g übereinstimmend feststellen.

Bei der Ausführung der Versuche taucht die Bombe soweit in das Kalorimeterwasser, dafs nur die Handhabe der Verschlufsschraube *a* vom Wasser unbedeckt ist. Bei den angegebenen Dimensionen der Apparate wird demgemäfs das Kalorimeter mit etwa 2500 g Wasser zu füllen sein.

Je nachdem es sich um die Verbrennung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffes handelt, ist das Vorgehen etwas verschieden.

Bei festen Stoffen ist ein grofser Überschufs von Sauerstoff anzuwenden. Man pumpt soviel Sauerstoff in die Bombe ein, dafs das Manometer einen Druck von ca. 25 Atmosphären anzeigt. Bei 300 ccm Inhalt der Bombe wird die in derselben

enthaltene Sauerstoffmenge alsdann 10 bis 11 g betragen. Die zu verbrennende Substanzmenge ist dann so zu bemessen, daſs nach der Verbrennung die noch vorhandene Sauerstoffmenge wenigstens das $1^1/_2$ fache Volumen einnimmt, wie die Menge der entstandenen Verbrennungsgase. — Bei 10 g Sauerstofffüllung kann man meist 3 g, d. h. 30 $^0/_0$ der Menge für die Verbrennung zur Verfügung stellen; hiernach ist unter der Annahme vollständiger Verbrennung zu CO_2 und H_2O die anwendbare Substanzmenge zu berechnen (beisp. ca. 1 g Naphtalin entspricht 3 g Sauerstoff).

Ist man der vollständigen Verbrennung nicht sicher, so werden die Verbrennungsgase in langsamem Strome durch Palladiumchlorürlösung geleitet; die geringsten Mengen CO werden dann durch einen schwarzen Niederschlag angezeigt werden.

Manche Stoffe sind auch bei 25 Atmosphären Sauerstoffdruck durch den schmelzenden Eisendraht nicht ohne weiteres zur Entzündung zu bringen. Die Entzündung wird in solchen Fällen meist erleichtert, indem man die Substanz mit einer kleinen abgewogenen Menge einer leichter verbrennlichen Substanz (einige Milligramme Naphtalin) bedeckt, so daſs dann deren als Wärme frei werdende Energie die eigentliche Verbrennung einleitet. Natürlich ist in diesem Falle eine kleine Korrektion anzubringen. Die Verbrennungswärme jenes Überträgers wird mit dem Quotienten aus angewandtem Gewicht durch Molekulargewicht multipliziert und von der schlieſslichen Verbrennungswärme subtrahiert. Nur einige wenige Stoffe (Oxalsäure, Mellitsäure) bereiten auch selbst in diesem Falle noch Schwierigkeiten bei ihrer Verbrennung.

Eine feste Substanz gelangt stets in möglichst kompakter Form zur Verwendung; in Form von Pastillen oder, wo beim Schmelzen keine Zersetzung zu befürchten ist, in Form eines erstarrten Schmelzflusses.

Als Pastillenpresse dient eine Vorrichtung aus Stahl, die ganz nach dem Prinzip des zum Zertrümmern von Mineralien benutzten Diamantmörsers konstruiert ist. Der Innenteil hat passende Weite, und der Bodenteil ist abnehmbar. Die Substanz wird vorher abgewogen; es genügt dann oft ein Druck der Hand, um der Pastille die nötige Festigkeit zu verleihen.

Handelt es sich um die Verbrennung leicht flüchtiger f l ü s s i g e r Substanzen (Aldehyd, Äther, Benzol), so hat man, eine Korrektion bezüglich der Verdampfungswärme zu berechnen, da ein Teil der Substanz in gasförmigem, ein Teil in flüssigem Zustande zur Verbrennung gelangt. Über die Berechnung

dieser Korrektion vgl. Stohmann, Journ. prakt. Chem. 40, S. 78 und 342, 1889.

Die Verbrennungswärme wird hier vollständig auf den flüssigen Aggregatzustand bezogen.[1] Die Flüssigkeit wird in kleinen zugeschmolzenen Glaskügelchen eingeführt, welche so dünnwandig sind, dafs eine leichte Bewegung der Bombe unmittelbar vor Ausführung des Versuches genügt, um das Kügelchen zu zerbrechen. Berthelot, Pierre und Matignon[2] schlagen jedoch vor, als Flüssigkeitsbehälter eine kleine Platinkapsel zu verwenden, welche sich in einer Umhüllung von Schiefsbaumwolle befindet, die oben durch einen Faden aus dieser Substanz verschlossen wird.

Gasförmige Stoffe dürfen nur mit soviel Sauerstoff gemischt werden, als bei ihrer Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser erforderlich ist. Jedenfalls ist nur ein sehr geringer Überschufs an Sauerstoff zu empfehlen (etwa 1 $^0/_0$). Die Verbrennung wird hier fast immer vollständig bei Atmosphärendruck erfolgen. Die Verbrennungsgase sind auf Kohlenoxyd zu prüfen. Das Gewicht des verbrannten Gases läfst sich auch nach beendetem Versuch bestimmen, indem die in der Bombe enthaltenen Gase in langsamem Strome durch gelöstes und über festes Kalihydrat geleitet werden. Die Füllung geschieht am besten (falls man es nicht vorzieht, aufserhalb der Bombe die Gase zu mischen), in der Weise, dafs man zuerst nach dem Auspumpen der Bombe das zu verbrennende Gas einführt, alsdann das zur Verbrennung nötige Sauerstoffvolumen berechnet, und dasselbe unter Beobachtung des vom Manometer angezeigten Druckes im minimalem Überschufs in die Bombe einführt.

Die Verbrennung der in der Bombe eingeführten Substanzen erfolgt stets momentan; infolgedessen findet der Temperaturausgleich im Kalorimeter innerhalb weniger Minuten (3—4 Minuten) statt. Der Versuch wird erst dann eingeleitet, wenn die Bombe längere Zeit im Kalorimeter verweilt hat. Die Temperatur desselben wird etwa soviel unterhalb der Zimmertemperatur gewählt, als dieselbe nach dem Versuche oberhalb derselben ansteigen wird. Meist beträgt die Temperatursteigerung mehrere Grade. Der Einflufs der Strahlung wird daher nach S. 107 berücksichtigt.

---

[1] Häufig ist man beim Vergleich der Verbrennungswärmen verschiedener Stoffe genötigt, dieselben auf den gleichen, und zwar am besten gasförmigen Aggregatzustand zu beziehen. Es sind dann die Schmelz- und Verdampfungswärmen zu berücksichtigen. Vgl. hierüber Ostwald, Lehrb. Allgem. Chem., Aufl. II, Bd. 2, S. 371, 1892.

[2] Berthelot, Compt. rend. 115, S. 201, 1892.

Aus der beobachteten Wärmetönung wird nach S. 134 die Verbrennungswärme der betreffenden Substanz berechnet. Vorerst sind aber von der aus dem Versuche berechneten Kalorienzahl noch kleine Korrektionen in Abzug zu bringen.

1. Ist a das Gewicht der zu Eisenoxyduloxyd verbrannten Spirale aus Blumendraht in Grammen, so ist, wenn man mit Berthelot die bei der Oxydation von 1 g Eisen zu Oxyduloxyd freiwerdende Wärme = 16,01 K annimmt, von der beobachteten Wärmetönung a . 16,01 K in Abzug zu bringen.

2. Der in der Bombe enthaltene Stickstoff der Luft, welcher vor dem Einpumpen des Sauerstoffes nicht entfernt worden ist, verbrennt zu Salpetersäure. Die entstandene Säure wird vom verdichteten Wasser aufgenommen, und ihre Menge kann daher durch Ausspülen der Bombe unmittelbar nach stattgehabtem Versuch mittelst Titration (verdünnte Natriumkarbonatlösung und Äthylorange) bestimmt werden. Für je 1 Gramm-Molekulargewicht gebildete wässerige Salpetersäure 63 g HNO_3 aq sind nach Berthelot 143 K in Abzug zu bringen.

3. Bei 25 Atmosphären Druck sind bei einem Bombeninhalt von 300 ccm etwas mehr als 10,5 g Sauerstoff in der Bombe enthalten; dieser Sauerstoff nimmt an der Erwärmung teil; da die spezifische Wärme = 0,2175 zu setzen ist, so ist die Anzahl der Gramme Sauerstoff (10,5) mit dieser Zahl zu multiplizieren, und das Produkt als Wasserwert des Sauerstoffes der Summe der Wasserwerte von Kalorimeterteilen und Bombe hinzuzuaddieren.

Die Gröfse aller dieser Korrektionen hat übrigens nur einen sehr geringen Einflufs auf das Gesammtergebnis.

Will man zunächst die Angaben der Bombe auf ihre Richtigkeit prüfen, so empfiehlt sich als Versuchssubstanz das Naphtalin.

Die Wärmemenge, welche bei der Verbrennung von 1 g Naphtalin, auf konstantes Volumen bezogen, frei wird, ist nach Untersuchungen von Berthelot ein Mittel = 96,94 K.

(Die Werte aus 19 Bestimmungen schwanken zwischen 97,43 und 96,51 K.)

Die Herstellung der Bombe von Berthelot, Stohmann u. a. ist vom Mechaniker Golaz in Paris ausgeführt worden.

Der ausgedehnteren Einführung in die Laboratorien steht bisher nur der hohe Preis infolge der grossen Mengen verwendeten Platins im Wege.

Mahler[1]) beschreibt aber neuerdings eine Bombe, welche

[1]) Mahler, Compt. rend. 113, S. 774, 1891.

ganz analog der soeben besprochenen, aus halbweichem Stahl angefertigt, aber im Innern, anstatt mit Platin, mit einer starken und eventuell zu erneuernden Emailleschicht ausgestattet ist. Diese Bombe scheint sich nicht nur für Zwecke der Technik, sondern auch in wissenschaftlicher Hinsicht zu bewähren; doch sind noch eingehendere Versuche nach dieser Richtung erwünscht.

Über Verbrennungswärmen vgl. namentlich Thomsen, Therm. Unters. Bd. IV, S. 1 u. f.; Ostwald, Allgem. Chem. II, S. 361 u. f. 1892; Armstrong, Phil. Mag. (5) 23, S. 73, 1887; Brühl, J. pr. Chem. (2) 35, S. 181 u. 209, 1887; Thomsen, Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 369, 1887 u. 7, S. 55, 1891; Dieffenbach, ibid. 5, S. 566, 1890. Tabellen von Verbrennungswärmen, Stohmann, Zeitschr. physik. Chem. 2. S. 29, 1888; 6, S. 335, 1890 u. 10, S. 410, 1892; ibid. Litteratur über Verbrennungswärmen. Bestimmung von Verbrennungswärmen mit dem Eiskalorimeter vgl. Schuller und Wartha, Wied. Ann. 2, S. 371, 1877.

Bildungswärme. Aus der Verbrennungswärme einer organischen Verbindung wird die Bildungswärme berechnet, d. i. die Wärmemenge, welche bei der Bildung von 1 Gramm-Molekulargewicht der Verbindung aus ihren Elementen frei oder gebunden wird. Dieselbe wird nach dem Prinzip von Hess berechnet durch Subtraktion der Verbrennungswärme der Verbindung von der ihrer Elemente. So ist beisp.:

$$C, H_4 = C, O_2 + 2(H_2, O) - CH_4, O_4, \text{ oder}$$
in grofsen Kalorien $K: 223 = 976 + 2 \cdot 683 - 2119.$

Über Bildungswärmen vgl. u. a. Ostwald, Allgem. Chem. II, S. 215 u. f., 1892; Berthelot, Méc. chim. I, 329 u. f., 1879.

XVI. Die Krystallmessung.

I. Das Reflexionsgoniometer von Wollaston.

Prinzip.

Die Goniometer finden vornehmlich Anwendung zur Messung der Kantenwinkel, d. h. derjenigen Winkel, welche die Flächen eines Krystalls miteinander bilden.

Es sei (siehe Fig. 61) $\alpha = onm$ der zu messende Winkel,

welchen zwei ebene glänzende Krystallflächen miteinander bilden. E sei ein kleiner Spiegel, der so gestellt ist, daſs ein in A befindliches Auge, wenn es am Krystall vorbeisieht, das Bild eines geeigneten Gegenstandes F direkt in Richtung AE erblickt. Es wird dann eine Lage omn des Krystalls geben müssen, bei welcher die von F kommenden, und von der spiegelnden Krystallfläche on reflektierten Strahlen in derselben Richtung An das Auge treffen, in welcher dasselbe das Spiegelbild von F in E erblickt. Bei dieser Lage des Krystalls werden demnach die beiden vom Spiegel E und der Krystallfläche on reflektierten Bilder von F im Auge des Beobachters zur Deckung gelangen. Dreht man nun den Krystall um die zu messende und senkrecht zu der Ebene der Zeichnung gedachte Krystallkante als Axe, so wird erst dann von neuem eine Deckung der beiden Bilder eintreten können, wenn der Krystall um $\alpha' = 180^0 - \alpha$ gedreht wurde und die in Fig. 61 angedeutete Lage $no'm'$ angenommen hat. Das Bild von F wird in diesem Falle von der Fläche $nm = nm'$ reflektiert. Der zu messende Kantenwinkel ist dann $\alpha = 180^0 - \alpha'$.

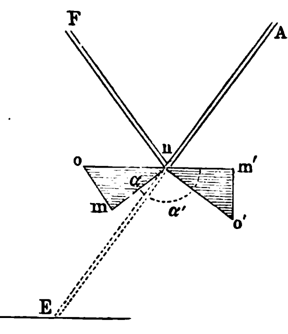


Fig. 61.

Der Apparat I.

Der Apparat in seiner einfachsten Form ist in Fig. 62 abgebildet.

Ein in halbe Grade geteilter Teilkreis E ist mit Noniusablesung (S. 210) versehen, und um eine Axe G drehbar. Es ist dies eine doppelte Axe. Dreht man den Knopf G, so bewegt sich sowohl der Teilkreis E als auch die den Krystall a tragende Gelenkvorrichtung KLM. Wird dagegen die innere Axe mit Hilfe des Knopfes J gedreht, so bewegt sich nur der Krystallträger KLM, ohne daſs der Teilkreis an der Drehung teilnimmt. Um denselben unverrückbar festzuklemmen, ist eine Druckschraube UTS angebracht.

Der Krystall a ist in passender Lage auf dem Tischchen Q mit etwas Wachs befestigt. Die Justierung desselben (S. 147) wird dadurch ermöglicht, daſs 1) der das Tischchen Q tragende Stift O mit Hilfe des Knopfes P in seiner Hülse N um seine eigene Axe drehbar ist, und daſs 2) die Vorrichtung MLK Bewegungen in ihrem Gelenke zuläſst.

Y soll einen kleinen Spiegel andeuten, welcher meist an der Fufsplatte *A* des Instruments befestigt wird, und um eine Axe drehbar ist. Bei bestimmter Stellung des Spiegels wird das Bild eines geeigneten Gegenstandes in demselben sichtbar.

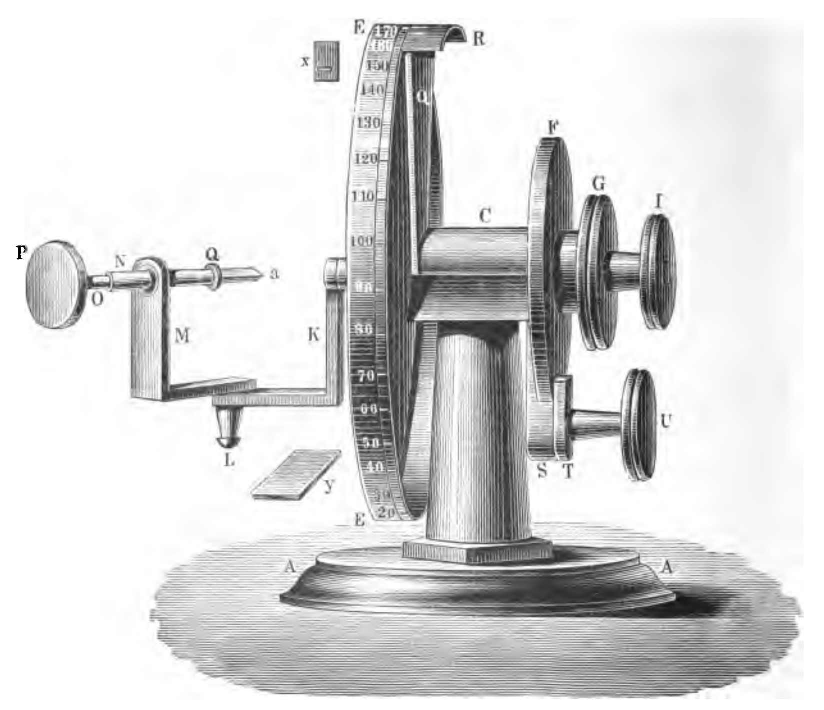


Fig. 62.

Man wählt als Signal eine am Fenster befestigte Marke *x* oder ein (nicht zu nahe gelegenes) Fensterkreuz, Dackkante etc. oder auch man verdunkelt das Zimmer, und beleuchtet durch eine Gasflamme ein hinreichend weit aufgestelltes Signal, welches aus einem kreuzförmigen Schlitz von etwa 5 cm Länge und 0,5 cm Breite besteht.

Ausführung der Messungen.

Der Apparat wird zunächst so aufgestellt, dafs die Ebene, welche durch die Mitte des als Signal dienenden Fensterkreuzes geht, und senkrecht auf der Ebene des Fensters steht, dem Teilkreise *EE* parallel ist. Ist der Spiegel *y* so an der

Fufsplatte angebracht, dafs die nach dem Fenster gerichtete gerade Kante der Drehungsaxe des Teilkreises parallel ist, so mufs bei richtiger Aufstellung des Apparates das Spiegelbild einer Horizontalsprosse des Fensterkreuzes jener Spiegelkante parallel sein.

Der Krystall wird mit Wachs so auf dem Tischchen *Q* befestigt, dafs die zu messende Kante bei geeigneter Stellung des Gelenkes *L* möglichst in die Verlängerung der mittleren Drehungsaxe des Teilkreises fällt. Um diese Centrierung des Krystalls zu erleichtern, bewegt sich die Axe *K* zweckmäfsig in einem Schlitten (in Fig. 62 nicht gezeichnet, vgl. S. 149). Ist der Krystall angenähert centriert, so wird bei der Drehung des Knopfes *G* oder *J* um 360° die zu messende Kante sich nur sehr wenig von ihrem Platze entfernen.

Sodann ist die Justierung des Krystalls vorzunehmen.

Man stellt zu diesem Zwecke den Spiegel *y* so, dafs in der Mitte des Gesichtsfeldes die Horizontal- und Vertikalsprosse eines Fensterkreuzes sichtbar wird. Nähert man alsdann das Auge dem annähernd centrierten Krystall, so erscheint nach Drehung des Knopfes *J* in den beiden Flächen, deren Kantenwinkel zu messen ist, das reflektierte Spiegelbild des Fensterkreuzes, jedoch bei ungenauer Justierung so, dafs die horizontalen und vertikalen Linien des Fensterkreuzes schräg gestellt sind, während dieselben im Spiegel *y* gerade und parallel der Spiegelkante erscheinen.

Das Spiegelbild im Krystall und im Spiegel *y* sind daher bei Drehung von *J* nicht zur Deckung zu bringen. Wollte man nun versuchen, durch Drehung des Knopfes *P* um seine Axe, oder allein durch Drehung des Gelenkes *KLM* die richtige Justierung zu bewirken, so würde sich meist zeigen, dafs jede dieser Bewegungen für sich nicht ausreicht, um im Auge die vollständige Deckung der beiden Reflexbilder auf jeder der beiden Krystallflächen herbeizuführen. Erst durch Kombination beider Drehungen gelingt es nach einiger Übung meist in wenigen Minuten, die vollständige Deckung der beiden Bilder zu bewirken.

Nach erfolgter Justierung hat man nur nötig, durch Drehung von *G* die Anzahl Grade und Minuten zu bestimmen, um welche der Teilkreis gedreht werden mufs, damit das zuerst in der einen und dann in der anderen Krystallfläche sichtbare Bild mit dem Reflexbilde in *y* zur Deckung kommt. Der abgelesene Drehungswinkel ergänzt dann den zu messenden Kantenwinkel zu 180°. Das Auge soll während der Beobachtungen an beiden Flächen seine Lage möglichst beibehalten.

Bei guter Ausbildung der Krystallflächen und sorgfältiger Justierung erreicht man nach dieser Methode eine Genauigkeit bis auf 2—3 Minuten, wie dieselbe für die Zwecke des Chemikers genügen wird.

Apparat II.

Eine etwas vollkommenere Form des Goniometers ist in Fig. 63 dargestellt.

K ist der Teilkreis mit doppelter Axe *Aa* und *Bb*; *n* ist der Nonius, welcher durch das von kleiner Flamme beleuchtete

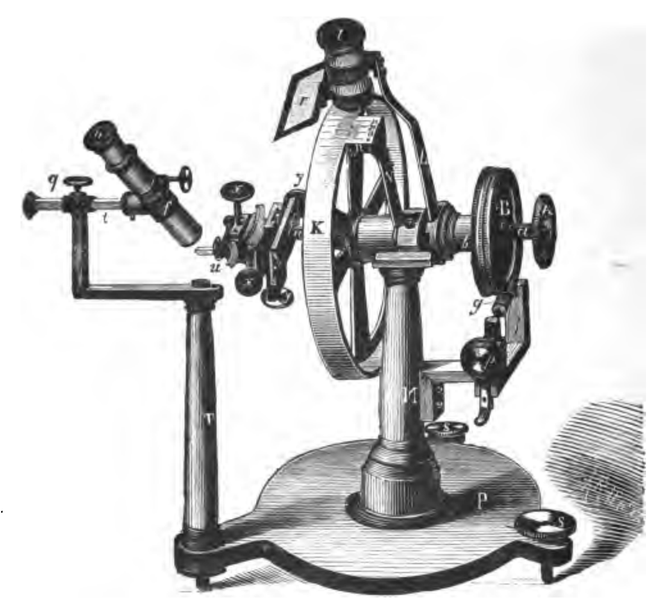


Fig. 63.

weiſse Papier *r* erhellt, und mittelst der (auf die Mitte des Gesichtsfeldes einstellbaren) Lupe *l* abgelesen wird. *g* ist eine Mikrometerschraube, deren Gewinde in die Zähne der Scheibe *B* eingreift, so daſs man durch Bewegung des Knopfes *p* sehr kleine Drehungen von *B* bewirken und dadurch eine genauere Einstellung erzielen kann. Um bei grober Einstellung *B* frei bewegen zu können, wird der Knopf *p* niedergedrückt, so daſs eine darunter befindliche Feder mit ihren nach innen vorspringenden Knöpfchen in eine Öffnung des Rahmens *i* eingreift und die Schraube in dieser tieferen Lage festhält.

Die Centrier- und Justiervorrichtungen sind hier wesentlich anders gestaltet als bei Apparat I.

Die Centriervorrichtung besteht aus zwei mit der Drehungsaxe verbundenen und übereinander liegenden Schlitten, welche mit Hilfe der Schrauben *y y* in parallelen Ebenen senkrecht zu einander bewegt werden können. Hiermit verbunden ist die Justiervorrichtung, welche aus zwei mit Hilfe der Schrauben *x x* in zu einander senkrechten Ebenen verschiebbaren Cylinderstücken besteht. Auf dieser Cylinderverschiebung ist mittelst der Schraube *v* ein kleines Tischchen befestigt, welches als Krystallträger dient.

Ein fernerer Bestandteil dieses Instrumentes ist das kleine an der Säule *T* befestigte Fadenkreuzfernrohr *f*, welches mit Hilfe der Schraube *q* mit der Schiene *t* parallel sich selbst verschiebbar, und auch in einer zu *t* senkrechten Ebene so weit drehbar ist, dafs es genau auf die Drehungsaxe des Teilkreises *K* gerichtet werden kann.

Ausführung der Messungen.

Man giebt dem Apparate zunächst die erforderliche Stellung. Es geschieht dies mit Hilfe eines Spiegels (S. 146) oder vermittelst des Fernrohrs.

Das Fernrohr, welches mit Fadenkreuz versehen ist, wird durch Verschiebung des Okulars *o* scharf auf das Signal (Fensterkreuz am anderen Ende des Zimmers etc.) gerichtet. Wenn alsdann das Bild des Objekts und das Fadenkreuz genau in einer Ebene liegen, so dürfen beide bei einer Bewegung des Auges sich nicht gegeneinander verschieben.

Nach Aufstellung des Apparates wird die Centrierung des mit Wachs befestigten Krystalls vorgenommen.

Das Fernrohr wird zu diesem Zweck in eine Lupe verwandelt, indem man entweder das Okular entfernt, oder eine vor dem Objektiv befestigte verstellbare Linse vorschlägt. Das so hergestellte Mikroskop wird auf den Krystall gerichtet, welcher nur dann als centriert anzusehen ist, wenn die zu messende Kante bei der Drehung des Krystalls desselben an ihrem Orte verbleibt.

Man befestigt den Krystall so auf dem Tischchen, dafs die zu messende Kante schon von vornherein nahezu centriert ist. Es empfiehlt sich alsdann, eine der beiden Centrierschrauben *y* parallel dem Fernrohr einzustellen. Durch die zweite Schraube *y* wird dann die zu centrierende Kante nach oben oder unten verschoben, bis sie in der Mitte des Gesichtsfeldes erscheint. Wird darauf die Axe *A* um 90°

gedreht, und die jetzt zum Fernrohr senkrecht gestellte Centrierschraube benutzt, so mufs nunmehr die Kante an ihrem Orte verbleiben und demnach centriert sein.

Die Justierung, welche mit Hilfe der Schrauben xx erfolgt, bereitet dem Anfänger einige Schwierigkeiten.

Das Mikroskop wird zunächst wieder in ein Fernrohr verwandelt, und nach scharfer Einstellung auf Fadenkreuz und Krystall wird letzterer durch Bewegung von Aa axial um die zu messende annähernd centrierte Kante gedreht. Die Reflexbilder des Fensterkreuzes mit den Krystallflächen werden alsdann, wenn nötig unter Zuhilfenahme der Schrauben xx, im Fernrohr sichtbar, und zwar in schräger Richtung verschoben gegen das Fadenkreuz, so lange die Justierung ungenau ist.

Man stellt dann zuerst das von derjenigen Fläche, welche einer Justierschraube parallel ist, reflektierte Bild ein, und dreht die andere Schraube, bis das Bild mit der Mitte des Fadenkreuzes zusammenfällt; alsdann wird das Bild einer zweiten Fläche eingestellt, und mit der ersteren Schraube korrigiert; die Justierung der ersteren Fläche wird hierbei um so weniger geändert, je genauer sie dieser Schraube parallel ist. Durch einige kleine Nachkorrektionen erreicht man dann leicht, dafs die von beiden Flächen, folglich auch von allen übrigen derselben Zone gelieferten Bilder sich beim Drehen genau am vertikalen Faden entlang bewegen.

Bei einiger Übung findet man auch ohne Aufstellung besonderer Regeln leicht die nötige Kombination der Schraubendrehungen. Die Drehung und Ablesung des Teilkreises erfolgt sodann mit Hilfe des Knopfes B (vgl. S. 147).

Allgemeines über die Messung der Krystallwinkel.

Die Krystalle sind sorgfältig auszuwählen, und da, wo die Messungen stattfinden sollen, nicht mit den Händen zu berühren. Sie werden in weichem Putzleder abgerieben, und an den für die Messung nicht zu benutzenden Stellen in einer Kugel von weich geknetetem Wachs aufgenommen.

Meist ist es wünschenswert, sämmtliche Winkel ein und derselben Zone, soweit die Beschaffenheit des Krystalles dies zuläfst, zu messen. War der Krystall von geringer Gröfse, so wird dieselbe Centrierung für alle Messungen der parallelen Kantenwinkel genügen; man stellt dann auf die Mitte der zu messenden Zone ein; andrenfalls ist jede Kante besonders zu centrieren, wobei die Justierung ungeändert bleibt. Da je nach der Beschaffenheit der Flächen die Ergebnisse mehr oder weniger genau werden, so ist es wünschenswert, sich

vorerst mit möglichster Sorgfalt eine Skizze des Krystalles unter Buchstabenbezeichnung (*a*, *b*, *c*) der einzelnen Krystallflächen auf die Ebene des Papiers zu projizieren, und alsdann die Ergebnisse der einzelnen Messungen unter Angabe der Flächen, auf welche sie sich beziehen, mit den nötigen Anmerkungen über die Beschaffenheit der Reflexbilder etc. zu verzeichnen. Aus den verschiedenen Messungen gleichwertiger Kanten wird dann unter Berücksichtigung der Zuverlässigkeit jeder Einzelmessung der Mittelwert abgeleitet, welcher der weiteren Rechnung zu Grunde gelegt werden kann. In manchen Fällen ist es erwünscht, die Messungen an verschiedenen Krystallen zu wiederholen.

War die Fläche ungleichmäfsig ausgebildet, uneben, gekrümmt oder gebrochen, so erhält man häufig mehrere teilweise oder gänzlich entstellte Bilder des betreffenden Reflexes. Die Messungen werden dann natürlich, je nach der Schärfe des Bildes, mehr oder weniger ungenau.

Man hüte sich — wie dies bei klaren, durchsichtigen Krystallen vorkommt — die etwa beobachteten buntfarbigen Reflexe, welche durch Totalreflexion im Innern des Krystalles entstehen, und in das Fernrohr geworfen werden, mit den verlangten Reflexbildern zu verwechseln.

Ist man in solchen Fällen zweifelhaft, so genügt ein Blick auf den in Drehung versetzten Krystall mit vorgeschlagener Lupe, um festzustellen, ob die erleuchtete Fläche dem Signal abgewandt oder zugekehrt ist, ob daher die Strahlen aus dem Innern des Krystalles entsandt, oder von der äufseren Oberfläche in das Fernrohr reflektiert wurden.

Versuchsobjekte: Bergkrystall, Prismenwinkel 120°; Isländischer Kalkspath, Rhomboederwinkel 74° 44′ und 105° 16′; Alaunoktaeder, Oktaederwinkel 109° 28′.

Über Goniometer mit horizontalem Teilkreis vgl. Groth, Phys. Krystallographie II, S. 560 u. f., 1885; über Goniometer als Refraktometer, ibid. S. 585.

2. Das Mikroskop mit Polarisationsvorrichtungen.

Der Apparat.

Das Fig. 64 abgebildete Mikroskop von Fuess besteht in seinen wesentlichsten Teilen aus dem in der doppelwandigen Hülse *p* beweglichen Tubus *b* mit Linsensystem, dem Objekttisch *T*, dem unteren Beleuchtungsspiegel und den Polarisationsvorrichtungen *s* und *r*, welche bei Untersuchungen im polari-

sierten Licht[1]) oberhalb des Okulars und unterhalb des Objekttisches befestigt werden können.

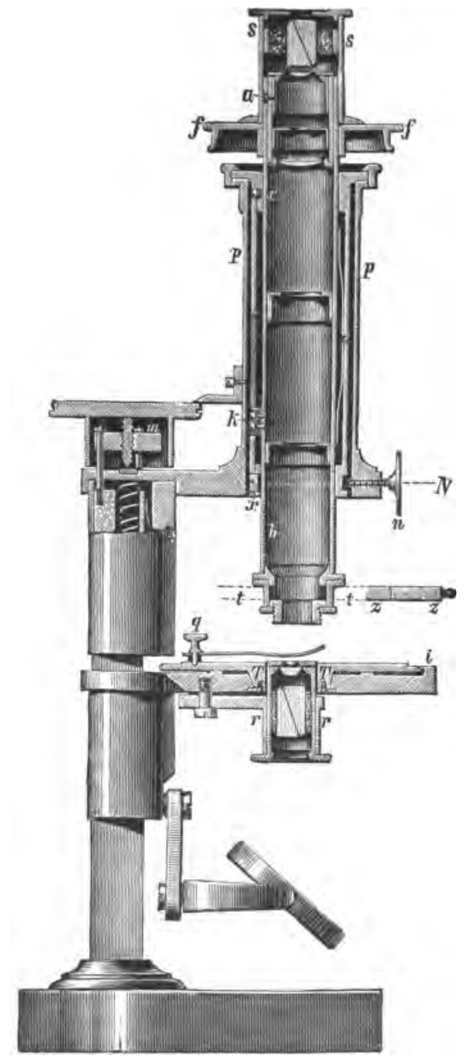


Fig. 64.

Der Objekttisch *T* besteht aus einer um die senkrechte Axe des Instrumentes drehbaren Platte. Dieselbe ist mit Gradteilung versehen, und kann leicht mit den Fingern gedreht werden. Nur in der Ebene der Zeichnung greift eine untere mit dem Stativ fest verbundene Platte *i* über den Rand des eigentlichen Objekttisches mit einem Fortsatz, auf dessen Oberfläche eine Marke zur Ablesung der auf der drehbaren Scheibe *T* befindlichen Teilung angebracht ist.

Mit der Platte *i* ist das Rohr *r* fest verbunden, in welchem das oben durch eine Linse verschlossene Polarisatorrohr von unten eingeschoben werden kann. Dieses Rohr enthält ein Nicol'sches Prisma (oder Prazmowski'sches Prisma, S. 196) und wird in seiner Hülse *r* so gedreht, dafs der Nullpunkt, der auf demselben angebrachten Teilung mit einer auf *r* befindlichen Marke zusammenfällt. Bei dieser

[1]) Über polarisiertes Licht etc. vgl. den Abschnitt: Drehung der Polarisationsebene S. 195 u. f.

Stellung fällt der Hauptschnitt des erwähnten Prismas in die Ebene der Zeichnung.

Um das Präparat auf dem Objekttische festzuhalten, sind auf der drehbaren Platte zwei durch die Schraube *q* befestigte Federn angebracht.

Das Tubusrohr *b* kann in seiner Hülse *p* in vertikaler Richtung verschoben werden.

Die grobe Einstellung wird bewirkt, indem man den Tubus am Rande *f* faſst und nach unten verschiebt, die feinere Einstellung geschieht mit Hilfe der Mikrometerschraube *m*. Die Scheibe dieser Schraube ist gewöhnlich mit einer Teilung versehen, vermöge deren man im Stande ist, die Vertikalverschiebung des Mikroskopes bis auf tausendstel Millimeter genau zu messen.[1])

Die doppelwandige Hülse *p* besteht aus zwei Rohren, von denen das innere mit Hilfe der in Fig. 65 besonders abgebildeten Schrauben *n* und *m* um zwei zu einander senkrechte horizontale Axen um einen kleinen Winkel gedreht werden kann.

Hierdurch ist man im Stande, den Tubus *b*, dessen horizontaler Querschnitt der innerste Doppelring in Fig. 65 darstellt, so zu centrieren, daſs seine Vertikalaxe genau den Drehungspunkt des Objekttisches trifft, und daher, wie dies für die Messung ebener Winkel notwendig ist, ein in die Mitte des Gesichtsfeldes gebrachter Punkt des Objektes beim Drehen des Tisches seinen Ort im Gesichtsfelde nicht ändert.



Fig. 65.

Von den dem Mikroskope beigegebenen Hartnack'schen Objektiven 4, 7 und 9 wird das erstere, welches je nach dem Okular eine 90 bis 200 fache Vergröſserung liefert, am häufigsten gebraucht; soll die Vergröſserung noch verringert werden, so sind die untersten Linsen dieses Objektivsystems abzuschrauben. Das Okular, deren drei beigegeben werden, ist in Fig. 66 besonders abgebildet. In demselben befindet sich zwischen einer unteren und oberen Linse ein Fadenkreuz oder ein Glasmikrometer, deren scharfe Einstellung durch Verschiebung des inneren Rohres *A* bewirkt wird. Eine kleine Schraube *a* des Okularrohres paſst in einen senkrechten Schlitz des Tubus *b*. Hierdurch wird dem Fadenkreuz


Fig. 66.

[1]) Groth, Physik. Krystallographie S. 33 und 648, 1885.

stets eine bestimmte Stellung bewahrt, nämlich diejenige parallel den Hauptschnitten der beiden Polarisatoren, sobald letztere so gedreht sind, dafs die Nullpunkte ihrer Teilungen mit den Marken der festen Rohre zusammenfallen. Da aber die Orientierung der Hauptschnitte mit der Zeit kleine Änderungen erleidet, so mufs dieselbe von Zeit zu Zeit durch Bestimmung der Schwingungsrichtung einer Krystallplatte (z. B. eines rhombischen Krystalles von prismatischer Ausbildung) geprüft werden.

Auf das Okular kann das Analysatorrohr *s* (vgl. S. 196) aufgesetzt werden. Dieses Rohr, welches ein zweites Nicol'sches oder Prazmowski'sches Prisma enthält, ist mit einer Kreisteilung gegen die mit dem Tubus fest verbundene und eine Marke tragende Platte *f* drehbar.

Wird der Analysator so eingestellt, dafs der Nullpunkt der Teilung mit der Marke zusammenfällt, und erfolgt dieselbe Einstellung beim Polarisator, so sind beide Nikols gekreuzt, und es findet zugleich die erwähnte Koinzidenz ihrer Hauptschnitte mit den Linien des Fadenkreuzes statt.

Der in Fig. 64 angedeutete Schlitz *tt* dient endlich dazu, einen Schieber *zz* aufzunehmen, welcher eine Biot'sche Quarzplatte enthält. Diese Platte wird eingeführt, um durch Änderung der empfindlichen Farbe der Quarzplatte an den Objekten eine schwache Doppelbrechung, und die Lage der Schwingungsrichtungen in den untersuchten Krystallen zu erkennen.

a) Die Messung ebener Winkel.

Unter einem ebenen Winkel wird derjenige Winkel verstanden, welchen je zwei Kanten einer auf dem Objekttische horizontal liegenden Krystallfläche miteinander bilden.

Die Nikols sind bei der Messung dieser Winkel überflüssig, das obere, der Analysator, wird jedenfalls zweckmäfsig entfernt.

Der Krystall mufs möglichst genau centriert werden, d. h. es mufs der Schnittpunkt der beiden Kanten, deren Winkel zu messen ist, so in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht werden, dafs derselbe beim Drehen des Objekttisches seinen Ort im Mittelpunkte des Fadenkreuzes bewahrt (vgl. S. 153). Diese Centrierung gelingt nach einiger Übung leicht und schnell, wenn man zunächst eine annähernde Centrierung vornimmt, und dann nach Drehung des Tisches um 360° durch passende Einstellung der Tubusaxe mit Hilfe der Schrauben *m* und *n* (Fig. 65) bewirkt, dafs der Schnittpunkt der Kanten bei der

Drehung des Tisches immer kleinere Kreise um den Mittelpunkt des Fadenkreuzes beschreibt. Durch vorsichtige Verschiebung des Objektes wird dann leicht die völlige Centrierung herbeigeführt.

Alsdann wird eine der beiden Kanten parallel einem der Fäden des Fadenkreuzes eingestellt, was sich besonders genau erreichen läfst, wenn man anstatt Kante und Faden völlig zur Deckung zu bringen, die Kante ein wenig neben dem Faden einstellt.

Die Stellung des Objekttisches wird abgelesen, und der Tisch dann so gedreht, dafs die zweite Kante in diejenige Lage gelangt, welche vorher die erste inne hatte. Dieser Drehungswinkel des Objekttisches ist dann gleich dem zu messenden ebenen Kantenwinkel.

Handelt es sich um die Messung gröfserer Krystalle, so wird man natürlich möglichst schwache Vergröfserungen in Anwendung bringen.

Über die Bedeutung der Messung ebener Winkel vgl. Groth, Phys. Krystall. S. 551, 1885.

b) Prüfung auf Doppelbrechung und Bestimmung der Schwingungsrichtungen in Krystallen.

Dem Polarisator, Analysator und Fadenkreuz wird die S. 154 näher angedeutete Stellung gegeben. Die Nikols sind alsdann gekreuzt, und das Gesichtsfeld ist dunkel.

Wird bei dieser Einstellung des Instrumentes der Objekttisch mit dem daraufliegenden Objekt um 360° gedreht, so wird, falls die Substanz amorph ist, oder dem regulären System angehört, das Gesichtsfeld in allen Lagen dunkel bleiben. Wenn dagegen ein doppeltbrechender optisch ein- oder zweiaxiger Krystall vorliegt, so wird jene gleichmäfsige Dunkelheit bei allen Stellungen des Objekttisches nur ausnahmsweise bewahrt bleiben, nämlich nur dann, wenn der Krystall mit einer von zwei parallelen zur optischen (bez. zu einer optischen) Axe senkrechten, natürlichen oder künstlichen ebenen Fläche auf dem Tische aufliegt.

Dagegen wird bei allen anderen Lagen eines doppeltbrechenden Krystalles, also im allgemeinen, das Gesichtsfeld, bei einer Drehung des Tisches um 360°, nur in vier um 90° verschiedenen Lagen dunkel, in den Zwischenstellungen farbig erscheinen. (Groth, Physik. Krystall. S. 71 u. 105, 1885.

Zeigt der Krystall nur eine sehr schwache Doppelbrechung,

so ist der Wechsel der Intensität zwischen Dunkel und Hell nur ein sehr geringer, und man bedient sich in diesem Falle der S. 154 erwähnten Biot'schen Quarzplatte, welche in das Instrument eingeschoben wird.

Über besondere Ausnahmen in Bezug auf obige Erscheinungen vgl. Groth, Physik. Krystall. S. 650, 1885.

Sucht man für eine doppeltbrechende Krystallplatte, welche zwischen gekreuzten Nikols farbig erscheint, diejenigen vier Stellungen, bei welchen die Platte dunkel wird, so bezeichnen diese Stellungen diejenigen Lagen, bei denen die Schwingungsrichtung eines der beiden Strahlen im Krystall der Polarisationsebene eines Nikols parallel ist. Ist nun die Richtung der Polarisationsebenen der beiden Nikols durch die Lage des Fadenkreuzes gegeben (S. 154), so sind auch die Winkel leicht festzustellen, welche die Schwingungsrichtungen der beiden Strahlen in der Krystallplatte mit bestimmten Krystallkanten bilden. Man hat nur nötig, eine Krystallkante parallel einem Faden des Fadenkreuzes einzustellen (vgl. S. 155) und bei gekreuzten Nikols durch Drehung des Objekttisches diejenige Stellung aufzusuchen, bei welcher die Dunkelstellung des Krystalles eintritt. Eine zweimalige Ablesung der Teilung am Objekttische liefert dann ohne weiteres den Winkel, welchen die Schwingungsrichtungen mit den betreffenden Kanten bilden. Am genauesten, für Zwecke des Chemikers hinreichend genau, wird die Beobachtung, wenn man einfarbiges Licht anwendet, und nicht auf das Maximum der Dunkelheit einstellt, sondern das arithmetische Mittel nimmt aus zwei Stellungen, welche nach beiden Seiten gleich viel von diesem Maximum entfernt erscheinen. Die Bestimmungen sind mehrfach zu wiederholen, und am Schlusse jeder Beobachtungsreihe ist zu prüfen, ob die Krystallkante noch die richtige Lage beibehalten hat.[1])

Die Bestimmung der Schwingungsrichtungen allein genügt schon in vielen Fällen, um demjenigen, welchem die wichtigsten krystallographischen Formen und Gesetze bekannt sind, einigen Anhalt über das Krystallsystem zu gewähren, und eine Entscheidung zwischen den in Betracht kommenden Krystallformen zu treffen. Hierbei hat man namentlich zu untersuchen, ob die Schwingungsrichtungen mit gewissen Krystallkanten einen Winkel bilden (schiefe Auslöschung), oder ob sie denselben parallel sind (gerade Auslöschung).

Im asymmetrischen System wird letzterer Fall nie eintreten, im monosymmetrischen System ist die Parallelität

---

[1]) Groth, Physik. Krystall. S. 651, 1885.

nur bei bestimmter Orientierung des Krystalles vorhanden, während im rhombischen System Auslöschung parallel oder senkrecht zu jeder der drei krystallographischen Axen, im hexagonalen und tetragonalen System parallel und senkrecht zur Hauptaxe stattfindet.[1])

Versuchssubstanzen: Alaun und Natriumchlorat (regulär); gelbes Blutlaugensalz (tetragonal); Jodoform und Natriumnitrat (hexagonal); Kaliumchlorat und Ammoniumsulfat (rhombisch); Eisenchlorür und Eisenvitriol (monosymmetrisch); Kupfervitriol und Kaliumbichromat (asymmetrisch).

c) Untersuchungen im konvergenten Licht.

Das Fig. 64 S. 152 abgebildete Mikroskop gestattet nicht nur Untersuchungen im parallelen sondern auch im konvergenten polarisierten Licht.[2])

Um nach Messungen im parallelen, zu solchen im konvergenten Licht überzugehen, genügt es im allgemeinen, dafs man das Okular entfernt, und eines der stärkeren Objektive anwendet; alsdann wird anstatt des Krystalles dessen charakteristische Interferenzfigur sichtbar.

Noch bequemer wird der Übergang von einer Lichtart zur anderen, wenn dem Mikroskop eine Bertrand'sche Linse (eine achromatiche Linse von 3—4 cm Brennweite) beigegeben ist. Die Entfernung des Okulars ist dann überflüssig, und es genügt die Einschiebung dieser Linse in eine Schieberöffnung oberhalb des Objektivs, um die Erscheinungen im konvergenten Licht hervortreten zu lassen (Mikroskope von Fuess, Berlin, Stallschreiberstr., Voigt und Hochgesang, Göttingen).

Wenn eine nach der Basis ausgebildete oder geschliffene Platte eines tetragonalen oder hexagonalen Krystalls untersucht wird, so erscheint bei gekreuzten Nikols die in Fig. 67 dargestellte Interferenzfigur, ein schwarzes Kreuz mit einem System farbiger Ringe. Dieses charakteristische Interferenzbild (siehe dessen Theorie Groth, Physik. Krystall. S. 75, 1885) ist auch dann noch sichtbar, wenngleich die Ringe etwas elliptisch erscheinen, wenn die betreffende Krystallfläche ein wenig schief gegen die optische Axe geneigt ist.

Wird dagegen von einem optisch zweiaxigen Krystall (rhombisches, monosymmetrisches, asymmetrisches System) eine

---

[1]) Vgl. O. Lehmann, Krystallanalyse. Leipzig 1891, S. 33 u. 34.
[2]) Groth, Physik. Krystall., S. 69, 1885.

Platte so hergestellt, dafs die parallelen Plattenebenen senkrecht zur Halbierungslinie des spitzen Winkels der optischen Axen stehen, so werden Interferenzerscheinungen sichtbar, wie dieselben in Fig. 68 und 69 dargestellt werden.

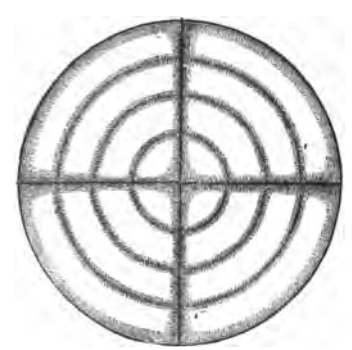


Fig. 67.

Die Erscheinung hat die Gestalt des Bildes Fig. 68, wenn die zwischen den gekreuzten Nikols befindliche Krystallplatte so gestellt ist, dafs ihre optische Axenebene der Polarisationsebene eines der beiden Nikols parallel ist. Fig. 68a (ein schwarzes Kreuz mit farbigem Lemniskatensystem) ist das Bild, welches dickere Krystallplatten zeigen, während das Bild Fig. 68b (schwarzes Kreuz mit ellipsenähnlichem Ringe)

a

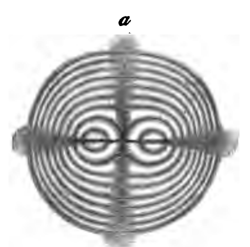


Fig. 68.

b

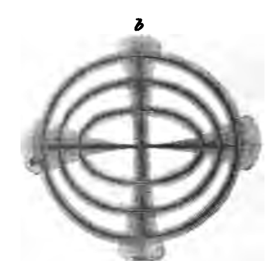


Fig. 68.

für dünne Platten charakteristisch ist. Werden die Platten zwischen den gekreuzten Nikols so gedreht, dafs die optische Axenebene mit der Polarisationsebene der Nikols Winkel von 45° bilden, so verändert sich das Bild und nimmt die Gestalt Fig. 69 an; das Bild 69a kommt für dickere, 69b für dünnere Platten in Betracht.

Ein Hauptunterschied zwischen ein- und zweiaxigen Krystallen besteht hiernach darin, dafs das Interferenzkreuz der ersteren bei einer Drehung des Objektisches geschlossen bleibt, während es bei den letzteren sich öffnet, und in zwei



Fig. 69.

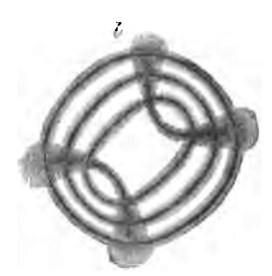


Fig. 69.

Hyperbeln zerfällt. Näheres über diese Erscheinungen vgl. Groth, Physik. Krystall. S. 104, 1885.

Bestimmung des optischen Axenwinkels vgl. Groth, Physik. Krystall. S. 115 u. f., 1885; Entscheidung, ob ein doppeltbrechender Krystall positiven oder negativen Charakter besitzt vgl. l. c. S. 122 u. f.

Über stauroskopische Messungen ibid. S. 618 u. f. Über Schneiden, Schleifen und Polieren von Krystallen ibid. S. 667.

Über Isomorphismus. Retgers, Zeitschr. Physik. Krystall. 3, S. 497, 1889; ibid. ältere Litteratur; dieselbe Zeitschr. 4, S. 189 u. 593, 1889; 6, S. 193, 1890; 8, S. 7, 1891; 9, S. 266 u. 386, u. 10, S. 529, 1892; Küster, Zeitschr. physik. Chem. 5, S. 601, 1890 u. 8, S. 577, 1891; Muthmann, Zeitschr. f. Krystall. 19, S. 357, 1891.

Allgemeines über Krystallmessungen.

Soweit bisher von seiten eines Chemikers Messungen an Krystallen veröffentlicht wurden, hat derselbe sich der Hilfe eines Krystallographen zu erfreuen gehabt. Meist wird von chemischer Seite auf die Vornahme von Krystallmessungen gänzlich verzichtet, und der Krystallform nur in sehr ungenügender Weise Erwähnung gethan.

In der That wird in allen schwierigeren Fällen der Chemiker auf den Krystallographen angewiesen bleiben; genauere goniometrische und stauroskopische Messungen erfordern eine so grofse Übung, wie der Chemiker dieselben wohl nur selten

besitzen wird; auch auf die oft sehr schwierige Berechnung des Axenverhältnisses und der Krystallformen wird derselbe meist Verzicht leisten müssen. Dagegen wäre es schon ein Gewinn, wenn der Chemiker sich daran gewöhnte, für einfachere Krystallformen, die Messungen der wichtigsten Kantenwinkel (mit Wollaston's Goniometer), sowie der ebenen Winkel unter dem Mikroskop, ferner die Bestimmung der Schwingungsrichtungen, und vielleicht auch Untersuchungen im konvergenten Lichte selbst vorzunehmen. Derartige Messungen werden demjenigen Chemiker, welcher die grundlegenden krystallographischen Kenntnisse besitzt, in einfacheren Fällen keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bereiten; es wird so in vielen Fällen die Bestimmung des Krystallsystems und der vorliegenden Formen gelingen, und die Messungen der Winkel werden für die Charakteristik der Substanzen von nicht zu unterschätzender Bedeutung sein; dieselben können vom Krystallographen für weitere Berechnungen verwertet werden. Besonders sei auf die Bedeutung hingewiesen, welche in neuerer Zeit die Krystallmessungen auf dem Gebiete der Stereochemie, sowie zur Entscheidung von Isomeriefragen im allgemeinen erlangt haben.

XVII. Der Brechungsindex.

I. Das Refraktometer von Abbe.[1]

Prinzip der Methode und Apparat (Fig. 70).

Die vom Spiegel *g* reflektierten Lichtstrahlen gelangen durch das Glasparallelepiped *C*, welches aus einer in Fig. 71 besonders abgebildeten Prismenkombination besteht, in das Fadenkreuzfernrohr *JO*.

Das Fernrohr ist mit dem geteilten Sektor *A*, das Doppelprisma *C* mit der beweglichen Alhidade *B* verbunden, so dafs

[1] Abbe, Apparate zur Bestimmung des Brechungsvermögens, Jena 1874, und Sitzungs-Berichte d. Jenaischen Gesellsch. f. Medic. u. Nat., Febr. 21, 1879.

die Stellung der Prismen *C* gegen die Axe des Fernrohrs verändert werden kann. Auch das Fernrohr kann mit Hilfe der Schraube *K* gedreht, und in beliebiger Lage festgestellt werden.

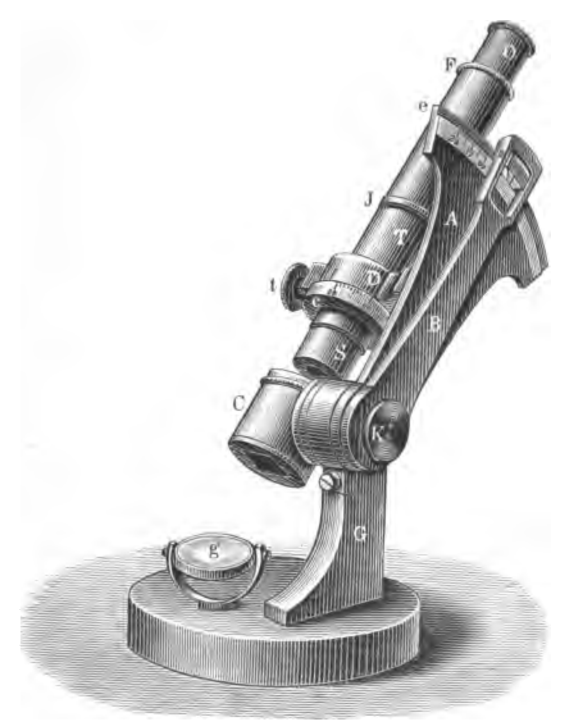


Fig. 70.

Bringt man zwischen die Prismen eine Flüssigkeit (oder einen beliebigen Stoff von kleinerem Brechungsindex, als das Glas), so wird bei einer bestimmten Stellung der Prismen zum eintretenden Lichtstrahl derselbe an der Grenze zwischen Flüssigkeit und Glas totale Reflexion erfahren, und nicht mehr in das auf Parallelstrahlen eingestellte Fernrohr gelangen. Man wird infolgedessen das Gesichtsfeld im Fernrohr, je nach dessen Stellung zu den Prismen, zum kleineren oder gröſseren Teil verdunkelt finden. Bei einer bestimmten Stellung wird gerade die Hälfte des Gesichtsfeldes hell, die andere Hälfte dunkel erscheinen; bei dieser Stellung der Prismen läſst sich nach einfachen Formeln [1]) aus dem Grenzwinkel der totalen

[1]) l. c. **Abbe**, Apparate etc., S. 44.

Reflexion und dem Brechungsindex des Prismas das Brechungsvermögen der Flüssigkeit berechnen.

Zur Ersparnis der Rechnung ist auf empirischem Wege die Teilung auf dem Sektor *A* so geaicht, dafs der Index von *B* für die betreffende Stellung der Alhidade direkt den Brechungsindex der Flüssigkeit für Natriumlicht angiebt.

Meist gelangt weifses Licht zur Anwendung. Hier ist zu berücksichtigen, dafs der Eintritt der totalen Reflexion für die verschiedenen Farben nicht gleichzeitig erfolgt. Infolgedessen erscheint die Trennungslinie des dunklen und hellen Teils des Gesichtsfeldes gefärbt. Diese Wirkung der Dispersion wird aufgehoben mit Hilfe des Kompensators *D*.

Derselbe besteht aus zwei gleichen Prismensätzen mit gerader Durchsicht (S. 175), welche durch die Schraube *t* in entgegengesetzter Richtung gedreht werden können, und so hergestellt sind, dafs die Strahlen des Natriumlichtes keine Ablenkung erfahren. [1]) Bei bestimmten Stellungen der Schraube *t*, welche an der Skala *c* abgelesen werden, wird der Einflufs der Dispersion aufgehoben; die Trennungslinie zwischen Dunkel und Hell erscheint scharf und ungefärbt. Die Teilung *c* dient zur gleichzeitigen Messung der Dispersion.

Ausführung der Messungen.

Der Apparat wird mit Hilfe des Knopfes *K* nach vorn gedreht, bis der Sektor bei *e* die Tischplatte berührt.

In dieser Stellung des Instrumentes wird das bewegliche Prisma durch Niederdrücken der Feder (Fig. 71) vorsichtig entfernt; die Prismenflächen werden gereinigt (Alkohol, Wasser), und nach Auflegen schmaler Streifen von dünnem Papier an der kurzen Seite wird ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf die nahezu horizontal liegende Hypothenusenfläche des festen Prismas gebracht.

Fig. 71.

Das bewegliche Prisma wird wieder eingesetzt, und das Fernrohr so aufgerichtet, dafs die Alhidade an den Anfang der Teilung gelangt. Der Spiegel wird dem Fenster oder der sonst etwa zu verwendenden künstlichen Lichtquelle so zugedreht, dafs das ganze Gesichtsfeld des scharf auf das Fadenkreuz eingestellten Fernrohrs gleichmäfsig erhellt wird. Die

[1]) Abbe, Apparate etc. l. c., S. 50 u. f.

Alhidade wird jetzt nach der Seite der gröfseren Zahlen der Teilung hin bewegt, bis die untere Hälfte des Gesichtsfeldes dunkel erscheint. Meist zeigt sich an der Trennungslinie von Dunkel und Hell ein breiter farbiger Saum.

Durch Drehung der Schraube t wird derselbe zum Verschwinden gebracht, und die möglichst farblose Trennungslinie von Dunkel und Hell mittelst der Alhidade scharf auf das Fadenkreuz eingestellt.

Man liest die Stellung der Alhidade und des Kompensators D ab, dreht alsdann die Schraube t so lange, bis die auf die Mitte des Fadenkreuzes eingestellte Trennungslinie zum zweitenmal ungefärbt erscheint, stellt von neuem die Alhidade ein, und liest abermals Alhidaden- wie Kompensatorstellung ab.

Der Mittelwert aus den beiden Alhidadenablesungen ergiebt ohne weiteres den Brechungsindex für die Natriumlinie D; da die Sektorteilung die Tausendstel des Brechungsindex unmittelbar angiebt, so kann man, beim Ablesen mittelst Lupe, die vierte Dezimale des Brechungsindex noch auf zwei bis drei Einheiten genau abschätzen.

Aus den beiden Stellungen des Kompensators kann mit Hilfe einer dem Apparate beigegebenen Tafel gleichzeitig die Dispersion [1]) zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und F berechnet werden.

Unter Anwendung der Cauchy'schen Formel (vgl. S. 169) kann man dann, da der Brechungsindex n_D und die Dispersion $n_F - n_D$ bekannt sind, den Brechungsindex für jede andere Strahlengattung leicht berechnen. Doch begnügt man sich jetzt meist mit der Kenntnis des Brechungsindex für Natriumlicht.

Der Apparat kann auch zur Bestimmung des Brechungsindex fester Substanzen angewandt werden.

Eine dünne, etwas polierte Platte des betreffenden Stoffes wird dann gleichzeitig mit einem Tropfen einer chemisch indifferenten und stärker brechenden Flüssigkeit zwischen die Prismen gebracht.

Als solche stärker brechende Flüssigkeiten sind zu nennen: Kassiaöl ($n = 1{,}60$), Zimmtaldehyd ($n = 1{,}62$), Schwefelchlorür ($n = 1{,}654$), Selenylchlorür ($n = 1{,}653$), Phenylsulfid ($n = 1{,}623$), Phosphorbromür ($n = 1{,}68$), Monobromnaphtalin ($n = 1{,}66$) und ganz besonders Arsenbromür ($n = 1{,}781$).

Man bestimmt 1) den genauen Brechungsindex der Flüssigkeit gegen Luft und 2) den Brechungsindex jener Flüssigkeit gegen den festen Stoff in der oben beschriebenen Weise.

---

[1]) Vgl. auch Abbe, Apparate etc., S. 48 u. 75.

Die Division des ersteren Wertes durch den letzteren ergiebt ohne weiteres den Brechungsindex des festen Stoffes gegen Luft.

Um die Angaben des Refraktometers auf seine Richtigkeit zu prüfen, genügt es, einige Messungen mit Stoffen von bekanntem Brechungsindex bei Beleuchtung mit weifsem und zur Kontrolle auch einfarbigem Natriumlicht vorzunehmen. Die Angaben der Teilungen sind, wenn erforderlich, zu korrigieren.

Es ist der auf Natriumlicht bezogene Brechungsindex:

für	Wasser	bei	20° = 1,3329	(bei 15°	= 1,3333)
„	Alkohol	„	20° = 1,3623	(spec. Gew.	20°/4° = 0,8000)
„	Aceton	„	20° – 1,3591	„ „	20°/4° = 0,7920)
„	Äthylidenchlorid	„	20° = 1,4165	„ „	20°/4° = 1,1743)
„	Anilin	„	20° = 1,5863	„ „	20°/4° = 1,0216)
„	Eisessig	„	20° = 1,3718	„ „	20°/4° = 1,0495)
„	Benzol	„	20° = 1,5863	„ „	20°/4° = 0,8799)
„	Toluol	„	20° = 1,4955	„ „	20°/4° = 0,8656).

Über sonstige Brechungsexponenten vgl. u. a. die Tabellen von Landolt-Börnstein S. 205—220 1883, und Conrady, Zeitschr. physik. Chem. 3, S. 216, 1889. Die Brechungsindices des Wassers Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. 24, S. 644, 1891.

2. Das Refraktometer von Pulfrich.

Allgemeines über Apparat und Methode.

Die Methode beruht auf dem Prinzip des „streifenden Lichteintritts“. [1])

In dem oberen Teile eines am Fufse des Apparates (Fig. 72) befestigten dreikantigen Trägers ist ein Prisma eingelassen, dessen brechender Winkel 90° beträgt. Die Flächen, welche diesen Winkel einschliefsen, sind horizontal bez. vertikal gestellt. Die dritte innere Prismenfläche ist schrägstehend und mattgeschliffen.

Die horizontale Prismenfläche ist nach oben in Form einer Kugelhaube flach gewölbt; sie bildet die Basis für einen mittelst Kitt befestigten Glascylinder, welcher mit einem kleinen Thermometer versehen ist, und mit der zu untersuchenden Flüssigkeit angefüllt wird.

Werden die Strahlen einer Lichtquelle mit Hilfe einer am Fusse des Apparates befestigten Sammellinse (in Figur nicht aufgenommen) auf dem unteren Rande jenes mit Flüssig-

---

[1]) Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S. 149 u. 153, 1892, und Wied. Ann. 16, S. 605, 1882.

keit angefüllten Glascylinders vereinigt, so treten dieselben aus der Flüssigkeit in die gewölbte obere Prismenfläche streifend ein, und verlassen das Prisma durch die vertikale Austrittsfläche, vorausgesetzt, dafs der mit der Normale zur Fläche gebildete Winkel kleiner ist, als der Grenzwinkel der totalen Reflexion.

In dem in Figur sichtbaren, mit einem Teilkreise verbundenen und mit demselben drehbaren Fadenkreuzfernrohr, welches sich der vertikalen Prismenfläche gegenüber befindet, wird sich der Eintritt der totalen Reflexion in der Weise geltend machen, dafs je nach der Stellung der Fernrohraxe zur Prismenfläche das Gesichtsfeld zum gröfseren oder geringeren Teil hell oder dunkel erscheint.

Man sucht diejenige Stellung des Fernrohres, bei welcher gerade das halbe Gesichtsfeld hell, die andere Hälfte dunkel ist. Aus dem Drehungswinkel am Teilkreise wird dann nach einfachen Formeln (S. 168) der Brechungsindex der Flüssigkeit berechnet.

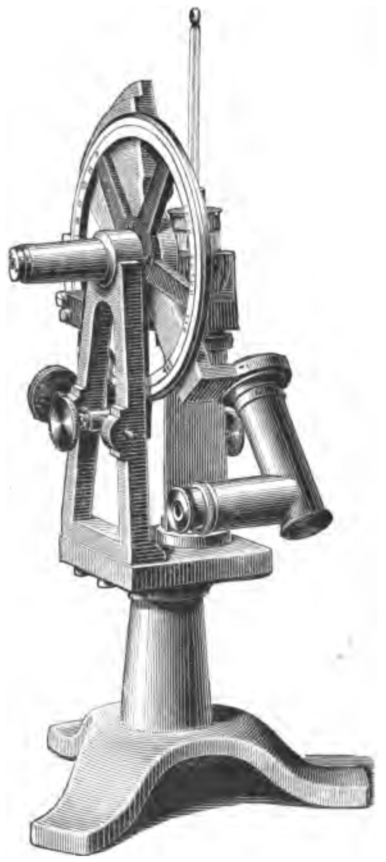


Fig. 72.

Näheres über Apparat und Methode.

Der am Fufse befestigte Träger besteht aus einem massiven Dreikant und dient als Führung für ein Hohldreikant, in dessen oberen Teil das Prisma eingelassen ist.

Da die Lage der Prismenflächen zur Drehungsebene des Teilkreises bez. Stellung des Fernrohres unveränderlich sein mufs, so wurde dem inneren und äufseren Dreikant eine solche Konstruktion gegeben, dafs das Prisma stets seine Lage beibehält.

Es ist nur erforderlich, vor jedem Versuche die am

Dreikant sichtbare Druckschraube fest anzuziehen, und Sorge zu tragen, dafs bei der Entfernung des Hohldreikants vom Apparat nach Lockerung jener Schraube kein Schmutz oder Staub in den Raum zwischen äufserem und innerem Dreikant gelangt. Man vermeidet daher möglichst die Abnahme des Hohldreikants, und reinigt den Flüssigkeitscylinder gewöhnlich mit Hilfe einer Pipette.

Dieser Cylinder ist an der der Lichtquelle abgewandten Seite geschwärzt, und trägt oben einen Metalldeckel, in dessen Öffnung das Thermometer eingesetzt wird.

Die Kittung des Glascylinders (Harzkitt, Gummi arabicum) mufs häufig erneuert werden. Dies mufs mit peinlichster Sauberkeit geschehen, da der Eintritt der Lichtstrahlen in das Prisma gerade oberhalb der Kittungsstelle erfolgt.[1]) Falls während des Versuches etwas Flüssigkeit durch die Kittung hindurchsickert, so entfernt man dieselbe mit Filtrierpapier; auch die Vertikalfläche des Prismas ist recht sauber zu erhalten.

Fernrohr und Teilkreis sind miteinander unverrückbar verbunden. Das Fernrohr ist auf Unendlich eingestellt, und mit einem Fadenkreuz versehen. Der Beobachter hat nur, durch Verschiebung des Okulars, das Fadenkreuz scharf einzustellen, wobei eine Drehung desselben vermieden wird.

Die Nullstellung des Fernrohres ist die Horizontalstellung, welche durch das Zusammenfallen der beiden Nullpunkte von Teilkreis und Nonius fixiert wird.

Die erste Einstellung des Fernrohres erfolgt mit Hilfe der vorderen, unten am Teilkreise sichtbaren Schraube, während die feinere Einstellung alsdann, nach festem Anziehen der ersteren Schraube vermittelst der seitlichen Feinstellschraube vorgenommen wird.

Der Teilkreis ist in 0,5 Grade eingeteilt. Die Noniusvorrichtung ermöglicht noch das Ablesen von 1 Minute.

Als Lichtquelle dient meist das Natriumlicht (Chlornatrium, Bromnatrium). Auch Thallium- und Lithiumlicht ist anwendbar.

Das Licht soll möglichst intensiv sein, und längere Zeit andauern. Vgl. die Vorrichtungen S. 179 und 200.

Das am Apparate befindliche Prisma ermöglicht die Unter-

---

[1]) Bei neueren Apparaten erhält der Glascylinder an der Stelle, wo das Licht eintritt, auf seiner Cylinderfläche einen von oben nach unten verlaufenden rechtwinkligen Ausschnitt, während ein entsprechendes rechtwinklig geschnittenes Glasstück fest mit dem Prismenträger verbunden ist. Die Verkittung dieses Glasstücks mit dem Cylinder erfolgt dann in vertikaler Richtung, so dafs die Stelle der Cylinderbasis, an welcher der Eintritt der Lichtstrahlen stattfindet, nicht gekittet zu werden braucht, und demnach besser rein gehalten werden kann.

suchung der weitaus gröfsten Anzahl von Flüssigkeiten. Nur, wenn der Brechungsindex gröfser als 1,6 ist, mufs ein Prisma mit höherem Index vorhanden sein. Dieses Prisma wird auf Verlangen den Apparaten beigegeben.

Ausführung der Messungen.

Die Bestimmungen erfolgen im ganz oder teilweise verdunkelten Zimmer. Der Glascylinder wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit angefüllt, und die Schraube am Dreikant fest angezogen.

Die Lichtquelle wird alsdann in einer Entfernung von etwa $^1/_2$ m vom Apparat so aufgestellt, dafs die Lichtstrahlen durch die Sammellinse auf dem unteren Rande des Glascylinders vereinigt werden. Ist die Aufstellung richtig, so mufs, wenn man im dunklen Zimmer ein Blatt weifses Papier vor den Cylinder hält, auf demselben ein scharfes umgekehrtes Bild der Flamme sichtbar werden. Dieses Bild soll etwas oberhalb der oberen Prismenfläche nach der Mitte des Cylinders zu erscheinen, da dieses für den Eintritt des Lichtes in das Prisma am zweckmäfsigsten ist.

Hat man sich überzeugt, dafs die Kittungsstelle genügend dicht und die Glasflächen rein sind, so wird jetzt dem Fernrohre mit Hilfe der erwähnten Schrauben diejenige Stellung gegeben, bei welcher das Gesichtsfeld genau zur Hälfte in eine obere dunkle und eine untere helle Fläche zerfällt. Man liest alsdann am Teilkreise (bis auf 1 Minute) den Winkel ab, um welchen das Fernrohr von der Nullstellung aus (Horizontalstellung) gedreht wurde.

Die Berechnung des Brechungsindex aus diesem Winkel i, welchen der Grenzstrahl der totalen Reflexion mit dem Lote der Austrittsfläche bildet, erfolgt nach S. 168.

Die Trennungslinie zwischen Hell und Dunkel im Gesichtsfelde soll eine möglichst scharfe sein. Ist dieses nicht der Fall, so ist entweder die Intensität des Lichtes ungenügend, oder die Aufstellung des Apparates zur Flamme bedarf einer Änderung, oder aber die Kittungsstelle bez. die Prismenflächen sind nicht hinreichend sauber.

Es genügt für die Bestimmungen, wenn soviel Flüssigkeit im Cylinder vorhanden ist, dafs nur der Boden bedeckt ist; die Reinigung mufs aber sehr sorgfältig erfolgen, entweder mit Hilfe der Pipette, oder nach Abnahme des Hohldreikants B (vgl. S. 166).

Die Temperatur ist für jede Bestimmung anzugeben; um — annähernd — die Abhängigkeit des Brechungsindex von

der Temperatur festzustellen, kann man die Flüssigkeit vor dem Eingiefsen in den Cylinder erwärmen, und durch wiederholte gleichzeitige Beobachtungen von Temperatur und Brechungsvermögen deren Beziehungen zu einander bestimmen. Vgl. übrigens die Ausführungen S. 170.

Die Dauer einer Beobachtung beträgt nur wenige Minuten. Die Ablesungen am Teilkreise sollen bei wiederholten Versuchen nicht um mehr als 0,5 bis 1 Minute differieren; die vierte Dezimale des Brechungsindex wird dann im allgemeinen bis auf eine Einheit fehlerfrei sein, eine Genauigkeit, welche für die meisten chemischen Zwecke völlig genügt.

Ob der Apparat nach längerem Gebrauch mit Fehlern behaftet ist, wird durch Untersuchung von Flüssigkeiten mit bekanntem Brechungsindex festgestellt. Vgl. die Tabelle S. 164.

Es empfiehlt sich, vor jeder Versuchsreihe, eine Bestimmung mit Wasser auszuführen. Eine etwa notwendige Neuorientierung läfst man dann am besten vom Verfertiger des Apparates, Herrn Mechaniker Max Wolz in Bonn, vornehmen.

Berechnung des Brechungsindex n.

Ist i der am Teilkreise abgelesene Austrittswinkel des Grenzstrahles der totalen Reflexion (siehe vorige Seite), N der Brechungsindex des Glases gegen Luft, so ist der auf Luft bezogene Brechungsindex der zu untersuchenden Flüssigkeit

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}.$$ [1]

Soll der Brechungsindex auf den leeren Raum reduziert werden, so ist n noch mit dem Brechungsindex der Luft (bei 0° und 760 mm) auf das Vakuum bezogen = 1,00027 zu multiplizieren. Diese Reduktion wird jedoch häufig unterlassen.

N und n sind abhängig von der Wellenlänge der angewandten Lichtart.

Die Werte N für die Natrium-, Thallium- und Lithiumflamme sind:

	N
Na	= 1,61511
Tl	= 1,62043
Li	= 1,60949.

Meist gelangt Natriumlicht zur Anwendung. Es sind daher für diese Lichtart, zur Ersparnis der Rechnung, in der Tabelle S. 225 für die verschiedenen Werte von i die zugehörigen

---

[1]) Die Ableitung siehe Ostwald, Lehrb. allgem. Chem., II. Aufl., Bd. I, S. 406, 1891.

Brechungsindices n angegeben. Die Angabe erfolgte für Winkel von 10 zu 10′ Unterschied; die dazwischenliegenden Werte werden mit Hilfe der Differenzen d leicht berechnet.

Man ist zuweilen genötigt, den für eine bestimmte Lichtart bekannten Brechungsindex einer Substanz auf eine andere Lichtart umzurechnen.

Dies kann meist sehr annähernd geschehen durch Anwendung der zweikonstantigen Cauchy'schen Formel[1]):

$$n_\lambda = A + \frac{B}{\lambda^2},$$

n ist der Brechungsindex für das Licht von der Wellenlänge λ; A und B sind zwei Konstanten, deren Werte dann bestimmbar sind, wenn für zwei Lichtarten λ_1 und λ_2 die zugehörigen Brechungsindices n_1 und n_2 bekannt sind. Es ist dann:

$$A = \frac{n_1 \lambda_1^2 - n_2 \lambda_2^2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}$$

und

$$B = (n_1 - A) \lambda_1^2.$$

Werden die so berechneten Werte für A und B in die Gleichung:

$$n_\lambda = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

eingesetzt, so läfst sich der Brechungsindex n_λ für jede Lichtart von bekannter Wellenlänge berechnen.

Die Wellenlänge λ (in Milliontel Millimeter) ist für:

	λ
Kalium (rote Linie)	= 768,0
Natrium (gelbe Linie)	= 589,3
Lithium (rote Linie)	= 670,8
Thallium (grüne Linie)	= 534,9
Wasserstoff (rote Linie) H_α	= 656,3
Wasserstoff (grüne Linie) H_β	= 486,1
Wasserstoff (violette Linie) H_γ	= 434,0

Wahl der Methoden zur Bestimmung des Brechungsindex.

Für chemische Zwecke gelangen jetzt meist die Apparate von Abbe oder Pulfrich zur Anwendung.

Die vierte Dezimale des Brechungsindex kann nach beiden Methoden noch bis auf 1—2 Einheiten fehlerfrei bestimmt werden.

---

[1]) Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 308, 1887.

Beide Methoden zeichnen sich aus durch die grofse Einfachheit ihrer Ausführung; besonders auch die Methode von Abbe durch die geringen Substanzmengen, welche sie erfordert.

Ein Übelstand der Abbe'schen Methode liegt in der Unsicherheit einer genaueren Temperaturfeststellung; ein Nachteil der Methode von Pulfrich in dem Umstande, dafs die Kittung des Flüssigkeitscylinders allzuhäufig erneuert werden mufs.

Soll der Brechungsindex bis auf die fünfte Dezimale genau festgestellt werden, so kann dies nur geschehen nach der weit umständlicheren Methode der minimalsten Ablenkung mit Hilfe eines guten Spektrometers mit horizontalem Teilkreis, vgl. Wiedemann und Ebert, Physik. Prakt. S. 255, 1890; Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S. 146, 1892; Glazebrook und Shaw, Physik. Prakt. Leipzig, S. 287, 1891.

Über Bestimmung des Brechungsindex bei höherer Temperatur, vgl. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. 24, S. 286, 1891.

Spezifische Refraktion, Atom- und Molekularrefraktion.

Zur Entscheidung chemischer Fragen begnügt man sich nicht mit der Feststellung des mit der Temperatur stark veränderlichen Brechungsindex. Es giebt bestimmte Relationen zwischen dem Brechungsindex n und der bei gleicher Temperatur (mittelst des Pyknometers) gemessenen Dichte d, welche von der Temperatur nahezu unabhängig sind. Solche, für die Aufstellung chemischer Gesetzmäfsigkeiten in Betracht kommenden Relationen sind vornehmlich die Ausdrücke:

$$\frac{n-1}{d} \quad \text{und} \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}.$$

Man bezeichnet diese Ausdrücke als „spezifische Refraktion" oder einfach „Refraktionskonstante" und beschränkt sich in letzterer Zeit aus praktischen und theoretischen Gründen [1]) fast ausschliefslich auf die Anwendung der zweiten Lorentz-Lorenz'schen n^2 Formel.

Zur Ableitung stöchiometrischer Gesetzmäfsigkeiten wird die Refraktionskonstante noch mit dem Atomgewicht a oder Molekulargewicht m multipliziert.

---

[1]) Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. 19, S. 2746, 1886; Liebig's Ann. 235, S. 1, 1886, und Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 310, 1887; 7, S. 1, 1891; Weegmann, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 219 u. 258, 1888; Schütt ibid. 5, S. 348, 1890.

Der Ausdruck:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{a}{d}$$

wird als Atomrefraktion,

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{m}{d}$$

als Molekularrefraktion bezeichnet.

Zur Berechnung siehe die Atomgewichtstabelle S. 222 und die Tabelle S. 228, welche für die verschiedenen Werte von n den

$$\log\frac{n^2-1}{n^2+2}$$

angiebt. Die Berechnung der Werte der Molekularrefraktion erfolgt unter Angabe der zweiten Dezimale.

Verwertung der Refraktionsbestimmungen für chemische Zwecke.

1. Der Brechungsindex kann zur Feststellung des Reinheitsgrades eines Stoffes verwertet werden; auch zur Identitätsbestimmung verschiedener Stoffe ist derselbe in der Technik wiederholt angewandt worden.

Tabellen von Brechungsindices siehe u. a. Landolt-Börnstein, Phys. chem., Tab., S. 204—220, 1883; Kanonnikoff, Journ. pr. Chem. [2] 32, S. 497, 1885; Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 312, 1887; 7, S. 25 und 159, 1891; Jahn, Wied. Ann. 43, S. 280, 1891; Conrady, Zeitschr. physik. Chem. 3, S. 216 u. 223, 1889.

2. Der Brechungsindex kann oft vorteilhaft zur Bestimmung der Konzentration einer Lösung oder Mischung in Anwendung kommen.

Enthalten 100 Gewichtsteile einer Mischung oder Lösung p Gewichtsteile des einen, demnach $100-p$ Gewichtsteile des anderen Bestandteiles, sind n und d Brechungsindex bez. Dichte der Mischung (Lösung), n_1 und n_2 bez. d_1 und d_2 die entsprechenden Werte für die beiden Bestandteile der Mischung, so gelten sehr angenähert die Gleichungen:

$$\frac{n-1}{d}100 = \frac{n_1-1}{d_1}p + \frac{n_2-1}{d_2}(100-p)$$

und

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{100}{d} = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\frac{p}{d_1} + \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\frac{100-p}{d_2}.$$

Sind für eine Anzahl von Konzentrationen die Refraktionskonstanten bekannt, oder kennt man die Refraktionskonstanten der die Mischung oder Lösung zusammensetzenden Bestand-

teile, so kann man aus den Refraktionskonstanten des Gemisches nach einer dieser beiden Formeln die Konzentration der Lösung annähernd ableiten.

Andererseits ist es auf Grund dieser Formeln möglich, die Refraktionskonstanten eines festen oder flüssigen Körpers aus den Refraktionswerten ihrer Lösungen oder Mischungen von bekannter Konzentration mit mehr oder weniger grofser Annäherung zu berechnen.

Über den Grad der Annäherung vgl. namentlich die Arbeiten von Schütt, Zeitschr. physik. Chem. 5, S. 349, 1890, und 9, S. 349, 1892 und die daselbst Zeitschr. 5, S. 349 zusammengestellte Litteratur.

3. Von hervorragender Bedeutung sind die Refraktionskonstanten (Atom- und Molekularrefraktion) für die Entscheidung von Konstitutionsfragen, vornehmlich in der organischen Chemie.

Es gilt der Satz:

Die Molekularrefraktion einer Verbindung ist gleich der Summe der Atomrefraktionen.[1])

---

[1]) Die Hauptsätze der Landolt-Brühl'schen Theorie sind, wie folgt formuliert worden:

1. Stellungisomere Körper haben gleiches spezifisches und molekulares Refraktionsvermögen, Sättigungsisomere dagegen verschiedenes.

2. Polymere Verbindungen zeigen niemals gleiches spezifisches Brechungsvermögen oder den Molekulargewichten entsprechende multiple Molekularrefraktion.

3. Umwandlungen mehrfacher Bindungen der Atome in einfache haben stets Refraktionsverminderung zur Folge, gleichgültig, welcher Art der chemische Vorgang ist (Polymerisation oder Isomerisation).

4. Der optische Effekt der Aufhebung mehrfacher Bindungen ist ganz derselbe, ob hierbei offene Atomketten resultieren (Amylen — Diamylen) oder ringförmige Gebilde mit einer Ringgruppe (Paraldehyd, Cymhydren, Menthol etc.), oder mit mehreren Ringen (Pinene, Cyneol).

5. Die Molekularrefraktion wahrer gesättigter Körper ist aber nahe gleich der aus der empirischen chemischen Formel folgenden Refraktionssumme der Atome, jedes derselben als einfach gebundenes gerechnet. Als gesättigte Körper sind alle diejenigen zu betrachten, in denen keine mehrfache Atombindung vorkommt, mögen dieselben nun echte Paraffine oder Abkömmlinge von der allgemeinen Formel $(C_nH_{2n+2}) - x\,H_2$ darstellen.

6. Alle ungesättigten Körper zeigen ein Refraktionsinkrement, welches der Anzahl der vorhandenen Äthylen-, Acetylen- und Carbonylbindungen annähernd proportional ist. Die Proportionalität trifft im grofsen und ganzen um so genauer zu, je weniger sich die betreffenden Körper durch eine besonders intensive Dispersion auszeichnen.

Vgl. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 340, 1887, und ibid. 7, S. 189, 1891, und Weegmann, ibid. 2, S. 222 u. 369, 1888. Über den Einflufs der Dispersion, Brühl, Liebig's Ann. 235, 1 u. Ber. d. chem. Ges. 19, S. 2746, 1886.

Ist m das Molekulargewicht eines zusammengesetzten Körpers, dessen Molekel aus $p, q, r \ldots$ Atomen der Elemente vom Atomgewicht $a_1, a_2, a_3 \ldots$ besteht, ist ferner n und d Brechungsindex bez. Dichte der Verbindung, und sind $n_1, n_2, n_3 \ldots$ bez. $d_1, d_2, d_3 \ldots$ die entsprechenden Werte für die in denselben enthaltenen Elementaratome, so lautet obiger Satz:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{m}{d} = p\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\frac{a_1}{d_1} + q\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\frac{a_2}{d_2} + r\frac{n_3^2-1}{n_3^2+2}\frac{a_3}{d_3} + \ldots$$

Die Atomrefraktionen der meisten Elemente sind bekannt. Man kann daher die Molekularrefraktion einer Verbindung 1) direkt feststellen, 2) aus der Summe der Atomrefraktionen berechnen. Beobachtete und berechnete Werte sollen dann miteinander übereinstimmen. Dies wird auch meist, aber keineswegs immer der Fall sein. Häufig mufs vorerst noch gewissen Einflüssen der Konstitution Rechnung getragen werden.

Handelt es sich beisp. um eine C, H, O haltige Verbindung, so ist in erster Linie der verschiedene Einflufs der einfachen und doppelten oder dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome auf die Refraktion in Betracht zu ziehen. Für jede Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome im Molekül ist der Summe der Atomrefraktionen ein „Refraktionsinkrement" von durchschnittlich 1,7 Einheiten (für Natriumlicht) hinzuzuaddieren. Auch für den einfach und zweifach mit demselben Kohlenstoffatom verbundenen Sauerstoff besteht ein bestimmter Unterschied der Atomrefraktion, wenngleich derselbe wesentlich geringer ist als derjenige zwischen einfach und doppelt gebundenem Kohlenstoff (siehe die Tabelle auf folgender Seite).

Findet man demnach zwischen beobachteten und berechneten Werten der Molekularrefraktion eine Differenz in der Weise, dafs der auf Grund einfacher Bindungen berechnete Wert wesentlich kleiner ist, so deutet diese Differenz, sofern nicht auch eine verschiedene Bindungsart des Sauerstoffs in Frage kommt, auf Doppelbindungen des Kohlenstoffs, deren Anzahl man findet, wenn jene Differenz durch 1,7 dividiert wird.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der für die n^2 Formel von Conrady[1]), Brühl[2]) und Landolt für Natriumlicht bez. die C-Linie des Wasserstoffes berechneten Atomrefraktionen einiger der wichtigsten Elemente.

$|=$ bezeichnet die Doppelbindung, $|\equiv$ die dreifache Bindung des Kohlenstoffes; C′ bezieht sich auf ein inmitten der Kette

---

[1]) Conrady, Zeitschr. physik. Chem. 3, S. 226, 1889.
[2]) Brühl ibid., 7, S. 191, 1891.

stehendes Kohlenstoffatom, C^0 bezeichnet das einzeln stehende Kohlenstoffatom, O' ist Hydroxylsauerstoff, O'' zweifach mit demselben Kohlenstoffatom verbundener Sauerstoff, O^2 ein Sauerstoffatom, welches mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden ist (Äthersauerstoff), und N' ist der einfach nur an C gebundene Stickstoff.

	Genaues Atomgewicht	Atomrefraktion für Natriumlicht	Angenähertes Atomgewicht	Atomrefraktion für Natriumlicht Conrady	Atomrefraktion für die C-Linie Landolt	Brühl
=	—	1,707	—	1,707	1,78	1,836
≡	—	—	—	—	—	2,22
C'	11,97	2,494	12	2,501	2,48	2,365
C^0	11,97	2,586	12	2,592	2,48	—
H	1	1,051	1	1,051	1,04	1,103
O'	15,96	1,517	16	1,521	1,58	1,506
O''	15,96	2,281	16	2,287	2,34	2,328
O^2	15,96	1,679	16	1,683	1,58	1,655
N'	—	—	14	—	—	2,76
Cl	35,37	5,976	35,5	5,998	6,02	6,014
Br	79,76	8,900	80	8,927	8,95	8,863
J	126,54	14,12	126,5	14,12	13,99	13,808

Aufser dem Einflufs des doppelt gebundenen Kohlenstoffatoms macht sich, wie man erkennt, namentlich der Einflufs der Doppelbindung des Sauerstoffs geltend. Der Unterschied von C' und C^0 ist sehr gering, etwas gröfser derjenige von O' und O^2.

Über die Verhältnisse beim Stickstoff vgl. Löwenherz, Zeitschr. physik. Chem. 6, S. 552, 1890; Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7, S. 176, 1891, und Ber. d. d. chem. Ges. **26**, S. 806, 1893; Trapesonzjanz, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, S. 1428, 1893; beim Schwefel E. Wiedemann, Wied. Ann. 17, S. 577, 1882; Nasini, Gazz. Chim. Ital. 13, S. 296, 1883 und Rend. Lincei 2, S. 623, 1886; 6, S. 259 u. 284, 1890; Nasini u. Costa, Veröffentl. chem. Instit. Rom, vgl. Ref. Zeitschr. physik. Chem. 9, S. 639, 1892.

Entscheidung von Konstitutionsfragen, Einflufs der Doppelbindung etc. siehe namentlich Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. 12, S. 2135, 1879, und 19, S. 3103, 1886; Liebig's Ann. 200, S. 139, 1880; Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 311, 1887; Wallach, Liebig's Ann. 245, S. 191, 1888.

Kanonnikoff, Journ. pr. Chem. (2) 32, S. 497, 1885; Weegmann, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 229, 1888; Landolt und Jahn, Molekularrefraktion und Dielektrici-

tätskonstante Zeitschr. physik. Chem. 10, S. 289, 1892; Refraktion der Gase Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7, S. 1, 1891.

Bestimmung der Dispersion: Brühl Zeitschr. physik. Chem. 1, S. 357, 1887, und 7, S. 140, 1891, ibid. Litteratur; Nasini, Roma. Accad. d. Lincei Rendiconti febbrajo, 1887; Weegmann, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 235, 1888; Barbier und Roux, Compt. rend. 112, S. 582, 1891; Gladstone, Journ. chem. Soc. 59, S. 290 und 589, 1891.

XVIII. Die Spektralanalyse.[1]

I. Das Spekroskop mit gerader Durchsicht.

Dieser kleine in Fig. 73 abgebildete Apparat kann benutzt werden, um die durch ein auffallendes Emissions- oder Absorptionsspektrum ausgezeichneten Elemente und Verbindungen qualitativ zu erkennen oder zu charakterisieren.

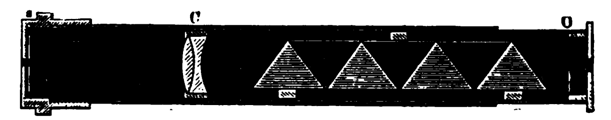


Fig. 73.

Zwei ineinander verschiebbare Messingröhren enthalten eine Kombination von Crown- und Flintglasprismen, welche die Zerlegung der Lichtstrahlen herbeiführen. Die Strahlen treten durch den Spalt *s* ein, und gelangen durch die Linse *c* und die erwähnte Prismenkombination in das bei *o* beobachtende Auge.

Die Einstellung erfolgt mittelst des Sonnenspektrums. Man verschiebt die Röhren unter Beobachtung weifsen Sonnen-

[1]) Über die Grundbegriffe dieses Kapitels, die Bedeutung von Emissions- und Absorptionspektren, kontinuierlichen Linien, Bandenspektren, Funkenspektren etc. mufs auf die betreffenden Lehrbücher hingewiesen werden; siehe u. a. Kayser, Lehrbuch der Spektralanalyse und H. W. Vogel, Praktische Spektralanalyse.

lichts derart gegeneinander, dafs die Fraunhofer'schen Linien scharf erscheinen.

2. Der Spektralapparat von Bunsen.

Der Apparat (Fig. 74).

Derselbe besteht in seinen wesentlichsten Teilen aus dem Spalt- oder Kollimatorrohr A, dem Beobachtungsfernrohr B, dem Skalenrohr C und dem Prisma P.

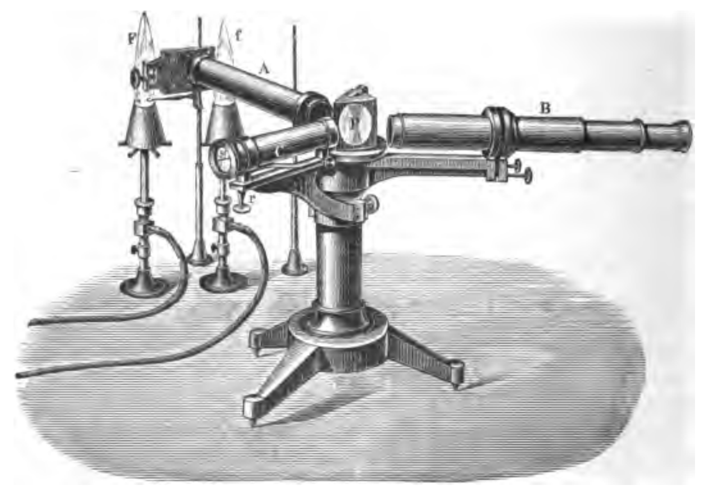


Fig. 74.

Das Kollimatorrohr ist so eingerichtet, dafs die Strahlen, welche durch den in der Platte f angebrachten Spalt gehen, in paralleler Richtung auf das in der Minimumstellung aufgestellte Prisma P fallen, und von diesem zerlegt, in dem Fernrohr B das Bild eines Spektrums erzeugen.

Gleichzeitig mit diesem Spektrum, gerade über demselben, wird das Bild einer Mikrometerskala sichtbar, welche auf Glas photographiert, in dem Skalenrohr C zu dem Zweck angebracht ist, die Bestimmung der Lage der einzelnen Teile des Spektrums zu ermöglichen.

Justirung des Apparates.

Es ist vor allem notwendig, dafs die Strahlen das Spaltrohr in paralleler Richtung verlassen und das Bild des Spaltes im Fernrohr deutlich erscheint.

Um beides zu erreichen, wird zunächst durch Verschiebung des Okulars das Fernrohr so eingestellt, dafs das in demselben angebrachte Fadenkreuz scharf sichtbar wird. Alsdann richtet man das Fernrohr, nach Loslösung aus seiner Verschraubung, auf einen fernen Gegenstand (Kirchturmspitze, Baum etc.) und verschiebt Okular mit Fadenkreuz so weit, dafs das Bild des Gegenstandes scharf erscheint; eine Marke wird diesen Stand des Fernrohrs — Einstellung auf Unendlich — ein- für allemal fixieren.

Das Fernrohr wird sodann, nach Entfernung des Prismas, dem Spaltrohr gerade gegenübergestellt. Der Spalt wird beleuchtet, und seine Verschiebung so eingestellt, dafs Spalt und Fadenkreuz gleichzeitig scharf sichtbar werden, und bei einer Bewegung des Auges ihre gegenseitige Lage nicht ändern. Durch Heben oder Senken des Fernrohrs kann man alsdann bewirken, dafs die Mitte des Spaltes mit der Mitte des Fadenkreuzes zusammenfällt.

Sollte die Minimumstellung des Prismas nicht schon vom Mechaniker ausgeführt sein, so wäre dieselbe in folgender Weise vorzunehmen:

Man beleuchtet den Spalt mit der Natronflamme, giebt dem Prisma zunächst eine ungefähre Orientierung, stellt durch Beobachtung mit blofsem Auge die Richtung der austretenden Strahlen fest, und dreht das Fernrohr so, dafs die Natriumlinie mit dem Fadenkreuz zusammenfällt. Alsdann wird das Prisma in Richtung der brechenden Kante gedreht, indem man mit dem Fernrohr der Bewegung folgt. Hat die Drehung eine bestimmte Gröfse erreicht, so geht plötzlich die Bewegung des Spaltbildes im Fernrohr in die entgegengesetzte über. Die Stellung des Prismas, bei welcher dieser Richtungswechsel eintritt, wird als diejenige Lage fixiert, bei welcher der gebrochene Strahl das Minimum der Ablenkung erfährt.

Endlich ist es notwendig, dafs das Bild der Skala im Fernrohr deutlich erscheint.

Man beleuchtet das Skalenrohr durch eine kleine, nicht zu nahe gestellte Gasflamme, und dreht das Rohr so lange, bis das Bild der Skala über dem Spektrum sichtbar wird. Das Skalenrohr wird dann so weit herausgezogen, dafs die einzelnen Skalenteile im Fernrohr ganz scharf erscheinen, und damit das Bild der Skalenteile und des Spaltes im Fernrohr sich bei einer Bewegung des Auges vor dem Okulare nicht gegeneinander verschieben. Die Horizontalstellung der Skala wird durch entsprechende Drehung des Skalenrohrs bewirkt.

Die Aichung der Skala auf Wellenlängen.

Es ist dringend wünschenswert, alle Angaben bei Spektraluntersuchungen zu wissenschaftlichen Zwecken[1]) nicht auf die Teile einer willkürlich gewählten Skala zu beziehen, sondern stets die Lage der einzelnen Teile des beobachteten Spektrums in Wellenlängen der betreffenden Lichtstrahlen auszudrücken,

Man stellt das Skalenrohr in einer solchen Stellung fest, dafs der Skalenstrich 100 mit der Mitte der bekannten Natriumlinie zusammenfällt. Diese Koinzidenz wird dann auch bei allen Bewegungen des Fernrohrs erhalten bleiben. Die Aichung erfolgt sodann mit Hilfe der Elementar-Spektren oder des Sonnenspektrums.

Im ersteren Falle verdampft man in der den Spalt beleuchtenden Bunsenflamme eine Reihe von Salzen solcher Elemente, welche sich durch charakteristische in den verschiedensten Bezirken des Spektrums gelegene Spektrallinien von bekannter Wellenlänge auszeichnen. Besonders geeignet sind die folgenden Linien, deren Lage im Spektrum aus Fig. 75 ersichtlich ist.

					Wellenlänge in milliontel Millimetern ($\lambda . 10^{-6}$)
Kalium	die	rote	Linie	K_α	768
	und	blaue	„	K_β	404,6
Lithium	die	rote	„	Li_α	670,8
Natrium	„	gelbe	„	Na	589,0—589,6
Thallium	„	grüne	„	Tl	534,9
Strontium	„	blaue	„	Sr_δ	460,8.

Die geschmolzenen Chloride der betreffenden Metalle wer-

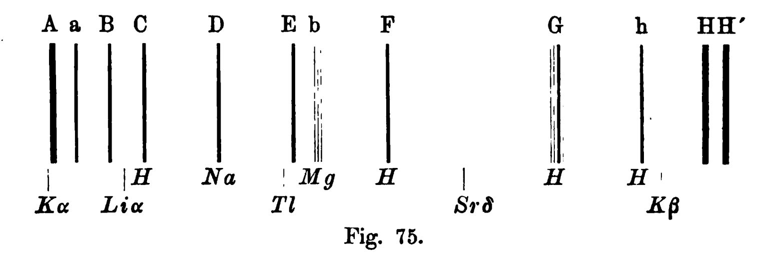


Fig. 75.

den, um dieselben bequem in die Flamme einführen zu können,

[1]) Für technische Zwecke, Identifizierung von Farbstoffen, Konzentrationsbestimmungen etc. kann man sich meist die Umrechnung auf Wellenlängen ersparen.

in Form von Perlen an Platindrähten befestigt, und entweder eine Anzahl solcher Perlendrähte in horizontaler Richtung mit einer drehbaren Vertikalaxe fest verbunden, oder es wird noch besser ein Löffel aus Platinnetz bez. die S. 200 beschriebene Vorrichtung aus Platinnetz in Anwendung gebracht. Siehe auch die Vorrichtungen Pringsheim, Wied. Ann. 45, S. 426, 1892, und Kayser, Lehrb. d. Spektralanalyse S. 77, 1883.

Steht eine mit verdünntem Wasserstoff gefüllte Geifsler'sche Röhre zur Verfügung, so werden, indem man den elektrischen Funken (kleiner Induktionsapparat mit drei Chromsäureelementen) durch die Röhre hindurchschlagen läfst, auch noch die vier Wasserstofflinien H_α, H_β, H_γ und H_δ, ($\lambda = 656{,}3$; 486,1; 434,0 und 410,2), entsprechend den Fraunhofer'schen Linien C, F, G, h (Fig. 75), zur Aichung der Skala benutzt. Von der Anzahl der beobachteten Linien [1]) und der gleichmäfsigen Verteilung derselben in den verschiedenen Teilen des Spektrums wird die Genauigkeit der Skalenaichung abhängen.

Hat man für eine Anzahl Linien die entsprechenden Skalenteilstriche notiert, so wird die Beziehung derselben zu den Wellenlängen graphisch dargestellt.

Auf Millimeterpapier werden in zweckmäfsigen Abständen die Skalenteile als Abscissen und die Wellenlängen als Ordinaten aufgetragen, dann ermöglicht uns die aus der Verbindung der einzelnen Punkte hervorgehende Kurve, die jedem Skalenteil entsprechende Lage einer Linie in Wellenlängen der betreffenden Lichtstrahlen auszudrücken.

Die Aichung mit Hilfe des Sonnenspektrums läfst eine wesentlich gröfsere Genauigkeit zu.

Der Spalt wird durch direktes Sonnenlicht oder das Licht heller Wolken beleuchtet, und je nach dem Grade der erwünschten Genauigkeit für 10, 20 oder 50 besonders charakteristische Fraunhofer'sche Linien der Skalenort bestimmt. Eine Anzahl der wichtigsten dieser Linien zeigt Fig. 75. Soweit dieselben nicht mit den auf voriger Seite angeführten Linien zusammenfallen, sind ihre Wellenlängen in folgender Tabelle gegeben:

		$\lambda \cdot 10^{-6}$			$\lambda \cdot 10^{-6}$
Linie	A	760,4	Linie	C	517,3
„	a	718,6	„	H_1	396,6
„	D	687,0	„	H_2	393,4.
„	E	527,0			

[1]) Vgl. weitere Spektrallinien Landolt-Börnstein, Tabellen, S. 200—203, 1883.

Für Bestimmung einer gröfseren Anzahl Fraunhofer'scher Linien bediene man sich zur Orientierung über das Sonnenspektrum der Angström'schen Tafeln. Dieselben sind angefügt dem Lehrbuch über Spektralanalyse von Kayser; ebenso demjenigen von G. und H. Krüfs, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse.

Besondere Regeln bei Spektraluntersuchungen. Emissions- und Absorptionsspektren.

Zur Herstellung der Metallsalzspektren verwendet man meist die Chloride. Dieselben werden in den vorderen Saum der Bunsen'schen Flamme am Platindraht verflüchtigt; ein Befeuchten mit Salzsäure wird bei Bildung eines schwer flüchtigen Oxydes von Nutzen sein.

Man lasse sich nicht zu Irrtümern verleiten durch die stets sichtbare Natriumlinie, oder durch die namentlich im Grün und Blau auftretenden lichtschwachen Linien, welche besonders dem unteren Teil der Bunsen'schen Flamme in gröfserer Anzahl eigen sind.

Bei Beobachtung sehr lichtschwacher Linien empfiehlt es sich, die (stets möglichst kleine) Beleuchtungsflamme der Skala so lange zu entfernen, bis man das Fadenkreuz auf die betreffenden Linien eingestellt hat, und dann nach Wiederbeleuchtung der Skala die Lage des Fadenkreuzes abzulesen.

Auch ist es erwünscht, bei den Beobachtungen alles fremde Licht fernzuhalten.

Das Prisma und die Objektive der drei Rohre werden daher mit einer Kapsel oder einem schwarzen Tuche bedeckt, ebenso sind hinter der Beleuchtungsflamme, wie rings um das Okular des Fernrohrs schirmartige Vorrichtungen aus schwarzem Papier wünschenswert.

Den Spektralapparaten wird meist ein am Spaltrohr angebrachtes Vergleichsprisma beigegeben, mit welchem man die untere Hälfte des Spaltes bedecken kann. Dieses Prisma ermöglicht es, auch ohne genauere Messungen die Identität bestimmter Stoffe festzustellen.

Läfst man durch die obere Hälfte des Spaltes direktes Licht eintreten, durch die untere Fläche Licht, welches von einer seitwärts aufgestellten Flamme (Fig. 74) durch Totalreflexion in den Apparat gelangt, und bringt in die eine Flamme den zu untersuchenden Körper, in die andere denjenigen, welchen man in ersterer vermutet, so erscheinen zwei Spektren übereinander, und bei Identität der beiden Stoffe werden die auftretenden Linien in gegenseitiger Verlängerung liegen.

Um **Absorptionsspektren** gefärbter Lösungen qualitativ zu untersuchen, wird die betreffende Lösung am besten in 1 cm dicker Schicht in einen Glastrog mit planparallelen Wänden (siehe Fig. 80 S. 189) zwischen Lampe (Petroleumlampe) und Spaltrohr eingeschaltet. Da die Absorptionsspektren von der Konzentration der Lösung abhängig sind, so werden meist verschiedene Konzentrationen, konzentriertere wie auch möglichst verdünnte Lösungen der absorbierenden Substanz der Untersuchung unterworfen. Auch die Natur des Lösungsmittels und die Temperatur kommen in Betracht. Beides ist daher anzugeben. Es empfiehlt sich, den Spektralapparat in einem Raume von möglichst konstanter Temperatur aufzustellen, die Bestimmung seiner Konstanten bei einer mittleren Temperatur von etwa 18° vorzunehmen; dann kann man auch für genauere Untersuchungen, bei allen Versuchen, welche innerhalb des Temperaturintervalls von etwa 15 bis 21° vorgenommen werden, den Einfluſs der Temperatur als zu unbedeutend vernachlässigen.[1])

Charakteristischer als die Feststellung des gesammten Spektrums einer absorbierenden Substanz ist die Ortsbestimmung für die Dunkelheitsmaxima der wichtigsten Absorptionsstreifen.

Man bestimmt in Wellenlängen die Grenzen des Absorptionsstreifens für verschiedene Konzentrationen der Lösung; je gröſser die Verdünnung ist, um so schmäler werden die Banden, um so mehr nähern sich demnach deren Grenzwerte einander. Falls der beobachtete Streifen nahezu symmetrisch gegen die Mittellage hin an Dunkelheit zunahm, so wird das arithmetische Mittel aus den für verdünnteste Lösungen beobachteten Grenzen des Streifens auch annähernd die Lage des Dunkelheitsmaximums bezeichnen. Andernfalls ist es ein leichtes, aus den Grenzwerten für die verschiedenen Konzentrationen bei gleichzeitiger Ausdehnung der Versuche auf möglichst groſse Verdünnungen die Lage des Dunkelheitsmaximums zu interpolieren.[2]) Namentlich für die Identifizierung von Stoffen ist die Bestimmung dieser Dunkelheitsmaxima von gröſserem Wert als die Aufzeichnung des gesammten Spektrums.

Es kommt bei Spektraluntersuchungen im allgemeinen nicht nur auf die Lage der Spektrallinien oder Banden an, sondern auch auf deren Stärke und Ausdehnung; die Beobachtungen sollen daher durch eine Zeichnung oder besser Photographie zur Darstellung gelangen.

---

[1]) Vergl. **Bremer**, Zeitschr. anorgan. Chem. 1, S. 112, 1892.

[2]) **Krüſs**, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 314, 1888.

Die Herstellung der Zeichnung kann wie in Fig. 76 erfolgen.

Man stellt demnach da, wo die entsprechenden Skalenteile liegen, die Linien und Bänder durch schwarze Striche und Schraffierungen von gleicher Länge dar, indem man den Grad der Helligkeit durch die Stärke der einzelnen Striche möglichst getreu wiederzugeben sucht, oder aber einfacher, man veranschaulicht den Helligkeitsgrad, wie in derselben Figur, durch eine ansteigende oder abfallende Kurve, wo die Abscissen den Skalenstrichen oder Wellenlängen, die Ordinaten den Intensitäten entsprechen.

Über das Verfahren der Photographie von Spektren vgl. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 9, S. 582, 1892.

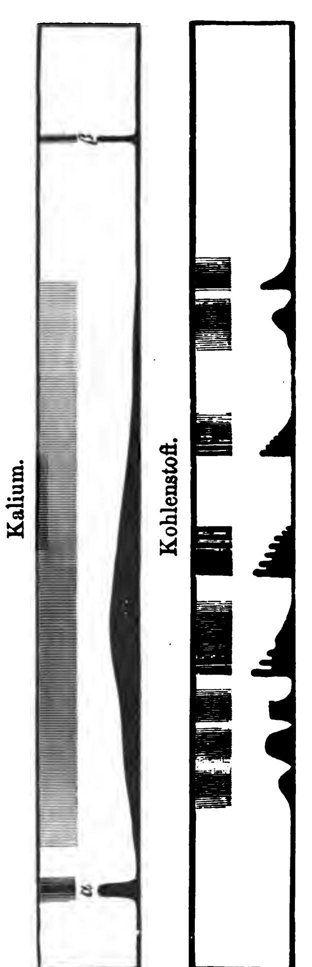


Fig. 76.

3. Der Universalspektralapparat von Krüss.[1])

Dieser Apparat stellt eine nach mehreren Richtungen verbesserte Modifikation des Bunsen-Kirchhoff'schen Apparates dar.

Derselbe enthält wie der gewöhnliche Apparat aufser dem Prisma ein Kollimatorrohr mit Vergleichsprisma, sowie ein Skalen- und Beobachtungsfernrohr (Fig. 77 *A*, *B* und *C*).

Die Vorteile in der Konstruktion des Apparates bestehen:

1. darin, dafs die Einstellung der verschiedenen Apparatenteile auf einander soweit als möglich schon vom Mechaniker ausgeführt wurde;
2. in dem Vorhandensein besonders genauer Mefsvorrichtungen;
3. in der Einrichtung des Spaltrohres für quantitative Messungen nach der Methode von Vierordt.

Das Kollimatorrohr *A* besitzt keinen Auszug; der Mechaniker

---

[1]) Bezugsquelle: A. Krüfs in Hamburg.

hat bereits Sorge getragen, daſs die Schneiden des Spaltes genau im Brennpunkte des Objektives und parallel der brechenden Kante des Prismas einstehen. Gewöhnlich wird der einfache Spalt benutzt und nur bei der weiter unten (S. 186) zu besprechenden Methode von Vierordt wird der beigefügte Doppelspalt eingesetzt.

Die Schneiden des Spaltes sind aus Platin; seine Weite kann durch eine mit Mikrometerschraube verbundene Trommel

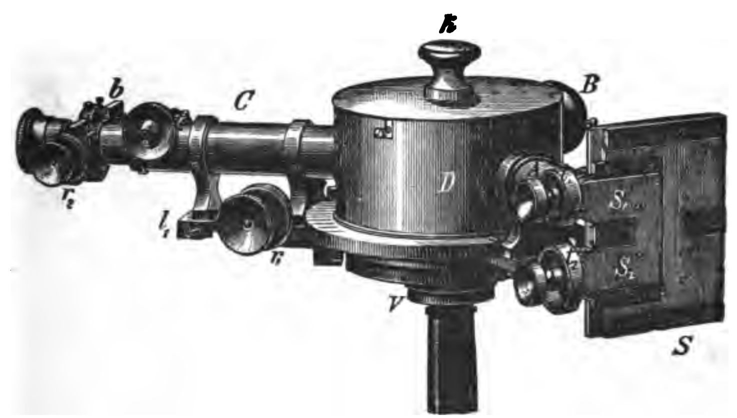


Fig. 77.

geregelt und festgestellt werden, so daſs man leicht bestimmen kann, bei welcher Spaltweite eine Erscheinung sichtbar wird. Man verenge stets den Spalt soweit, daſs die zu beobachtende Spektralerscheinung möglichst scharf wahrgenommen wird. Sind die Platinschneiden nicht rein, so wird das Spektrum durch horizontale Streifungen getrübt. Man reinigt alsdann die Schneiden, indem ein Stückchen glattes Papier durch den nahezu geschlossenen Spalt hindurchgezogen wird.

Auch das Skalenrohr *B* ist ohne Auszug. Die Skala ist im Brennpunkte des Objektives angebracht, und die Stellung des Rohres so fixiert, daſs die Mitte der Natriumlinien[1]) im Gelb mit dem Skalenstrich 100 zusammenfallen. Für alle Messungen, bei denen es nicht auf das gröſste Maſs der Genauigkeit ankommt, oder bei der Beobachtung nicht lange

---

[1]) Die Natriumlinie (*D*) ist bekanntlich aus zwei Linien zusammengesetzt, welche bei Einschaltung der Rutherfordprismas, oder auch bei stark verengtem Spalt schon bei Anwendung schwach zerstreuender Prismen sichtbar werden.

andauernder Erscheinungen, wird man die Skala benutzen, und die weiter unten zu besprechenden Meſsvorrichtungen am Beobachtungsfernrohr entbehren können. Das Aichen der Skala auf Wellenlängen erfolgt in der S. 178 besprochenen Weise.

Das Beobachtungsfernrohr C ist mit einem Fadenkreuz versehen. Die Einstellung von Fernrohr und Fadenkreuz geschieht mit Hilfe der in Fig. 78 besonders dargestellten Meſsvorrichtungen, welche bei feineren Messungen, insbesondere

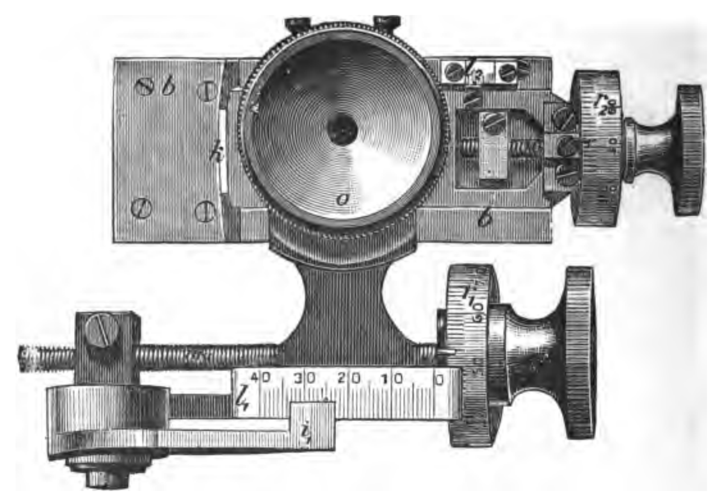


Fig. 78.

bei Ausführung der Methode von Vierordt, an Stelle der Skala zur Anwendung kommen.

Gerade unterhalb des Okulares o befindet sich die Schraub- und Meſsvorrichtung r_1 l_1 i_1, welche die Verschiebung des Fernrohres um seine Vertikalaxe ermöglicht. Die Mikrometerschraube ist mit der Trommelteilung r_1 (100 Teilstriche) versehen; ihre ganzen Umdrehungen sind an der Teilvorrichtung l_1 i_1, die Bruchteile einer Umdrehung an der Trommel r_1 abzulesen.

Man ist demnach im Stande, nach Einstellung eines bestimmten Ortes im Spektrum auf das Fadenkreuz, dessen Lage durch eine vierziffrige Zahl zu bezeichnen, deren erste beide Ziffern durch die Teilung bez. den Index l_1 i_1, die Zehner und Einer durch die Trommelteilung ausgedrückt werden.

Da aber das Fadenkreuz auch durch die mit der Teilung l_2 r_2 verbundene Mikrometerschraube selbständig verschoben

werden kann, so ist es durchaus notwendig, ehe man die Vorrichtung $l_1 r_1$ benutzt, erst $l_2 r_2$ auf Null einzustellen.

Diese zweite Mikrometerschraube mit Ablesevorrichtung $l_2 r_2$ dient zunächst dazu, sehr feine Messungen im Spektrum durch selbständige Bewegungen des Fadenkreuzes zu ermöglichen.

Aus dem bekannten Verhältnis der Ganghöhen der beiden Mikrometerschrauben kann man die mit der einen Mefsvorrichtung erlangten Resultate auf die andere umrechnen, ebenso auf die Intervalle der Skala, so dafs eine gegenseitige Kontrolle der Angaben dreier voneinander unabhängiger Mefsvorrichtungen hierdurch möglich wird.

Die Vorrichtung $r_2 l_2$ hat aber noch einen besonderen Zweck. Das Fadenkreuz bewegt sich nämlich in einem Schieber *b*, dem Okularschieber, welcher in der Fokalebene des Okulars angebracht ist. In diesem Schieber befindet sich der Okularspalt *k*, welcher für Beobachtung lichtschwacher Erscheinungen und bei Ausführung der Methode von Vierordt zum Abblenden der nicht benutzten Teile des Spektrums unentbehrlich ist.

Falls Ortsbestimmungen im Spektrum mittelst der Bewegung $l_1 r_1$ ausgeführt werden, soll, wie erwähnt, $l_2 r_2$ auf 0 einstehen. Bei dieser Stellung findet sich das Fadenkreuz in der Mitte des Gesichtsfeldes, insofern man den Okularschieber von rechts nach links in das Beobachtungsfeld hineingeschoben hat, bis die Bewegung durch ein Widerlager gehemmt wird. Der Okularspalt *k* ist demnach in diesem Falle, bei Stellung von $l_2 r_2$ auf 0, also der Grundstellung des Fadenkreuzes, gerade geschlossen. Verschiebt man dann den Okularschieber von links nach rechts, bis abermals die Bewegung durch ein Widerlager gehemmt wird, so ist jetzt das Gesichtsfeld dunkel, indem der geschlossene Spalt das Spektrum verdeckt, und die Berührungslinie der beiden geschlossenen Spaltbacken nunmehr durch denselben Punkt geht, auf welchen vorher die Mitte des Fadenkreuzes eingestellt war. Ist der Okularspalt, wie bei den älteren Apparaten, unsymmetrisch, so bleibt, wenn man den Spalt durch die Bewegung $l_2 r_2$ bis zu einer bestimmten Weite öffnet, die linke Spaltbacke auf dem soeben bezeichneten Punkte stehen, und man kann die Weite des Spaltes bez. der Spektralregion direkt an der Mefsvorrichtung $r_2 l_2$ ablesen.

Öffnet sich dagegen, wie bei den neueren Apparaten, der Spalt symmetrisch nach beiden Seiten, so besitzt das Licht der abgegrenzten Spektralregion direkt eine mittlere Wellenlänge, wie sie durch die vorhergegangene Einstellung des

Fadenkreuzes mittelst der Bewegung $l_1 r_1$ festgestellt wurde, während die Breite des Spektralbezirkes an der Teilung $l_2 r_2$ abgelesen wird.

Die Reduktion der Angaben der Teilungen $r_1 l_1$ und $r_2 l_2$ auf Wellenlängen erfolgt nach S. 178. Die Teilung in ihrer Feinheit kommt erst voll zur Geltung, wenn die Justierung durch Einstellung auf wenigstens 20 bis 30 mit Sicherheit zu identifizierende Fraunhofer'sche Linien vorgenommen wird. Die Angabe einer bestimmten Spektralregion erfolgt dann in Wellenlängen (beisp. λ 612,7 — λ 604,3).

Dem Universalspektralapparat sind stets zwei Prismen beigegeben:

1. ein einfaches Flintglasprisma mit einem brechenden Winkel von 60°; Zerstreuung im Durchschnitt von $A - H_2 = 4° 30'$;
2. ein Rutherford-Prisma mit einer Zerstreuung von $A - H_2$ von 8—11°.

Für die gewöhnlichen qualitativen Untersuchungen und überall da, wo es sich um schnelles Auffinden bestimmter Erscheinungen handelt, ist wegen der gröfseren Lichtstärke des Spektrums das erstere Prisma vorzuziehen; nur wenn möglichst genaue Messungen vorzunehmen sind, und man dem Spektrum eine grofse Ausdehnung geben will, wird das Rutherford-Prisma in den Apparat eingeschaltet.

Die Prismen sind in Einschnitte der lichtdicht schliefsenden Kapsel *D* (Fig. 77) zu stellen, und werden in ihrer Stellung auf das Minimum der Ablenkung durch den Druck einer unterhalb des Knopfes *K* befindlichen Feder festgehalten. Durch eine einfache Vorrichtung kann bei Bewegung des Beobachtungsfernrohres gleichzeitig — automatisch — die Einstellung der Prismen in die Minimumstellung für jede beobachtete Spektralregion bewirkt werden.

4. Der Universalspektralapparat als Spektrophotometer Methode von Vierordt.[1])

Prinzip und Berechnung.

Die spektrophotometrischen Methoden haben den Zweck, die Gröfse der Lichtabsorption für eine bestimmte Spektralregion nach dem Durchgange durch eine absorbierende Substanz festzustellen. Die Methoden sind in chemischer Be-

---

[1]) Vierordt, Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektren bei Laupp, Tübingen 1873.

ziehung besonders wertvoll für die Untersuchung von Flüssigkeiten (Lösungen).

Die Methode von Vierordt beruht auf der Anwendung eines Doppelspaltes, welcher an Stelle des einfachen Spaltes am Spaltrohr eines Spektralapparates befestigt werden kann.

Die Lichtstärke einer bestimmten Strahlengattung ist proportional der Spaltbreite. Sind daher an einem Spektralapparat unmittelbar übereinander zwei Spaltöffnungen angebracht, deren jede unabhängig von der anderen erweitert oder verengt werden kann, so entsprechen den beiden Spaltöffnungen zwei scharf aneinander grenzende Spektra, deren Lichtstärke verschieden ist, falls bei gleicher Spaltbreite jeder der beiden Spalte durch Licht von verschiedener Intensität beleuchtet wird. Werden aber die Spaltbreiten so reguliert, dafs für einen bestimmten Spektralbezirk beide Spektren gleiche Lichtstärke zeigen, so ist das Verhältnis der miteinander verglichenen Lichtstärken umgekehrt proportional dem Verhältnis der Spaltbreiten. Setzt man die Intensität der Strahlen für die eine Lichtquelle = 1, so ist die Intensität für die zweite Lichtquelle durch das leicht feststellbare Verhältnis der beiden Spaltbreiten gegeben.

Geht der Lichtstrahl durch eine Flüssigkeitsschicht, so ist die Lichtabsorption von der Dicke der Schicht abhängig. Es wird dieselbe daher stets auf eine Flüssigkeitsschicht von bestimmter Dicke = 1 cm bezogen.

Man verfährt bei der Ausführung der Versuche meist so, dafs das in den einen Spalt fallende Licht eine Flüssigkeitsschicht von 1 mm, das in den anderen Spalt dringende Licht derselben Lichtquelle dagegen eine Schichtdicke derselben Flüssigkeit von 11 mm durchlaufen mufs. Stellt man dann die beiden Spaltbreiten für eine bestimmte Spektralregion auf gleiche Helligkeit ein, so giebt das Verhältnis der Spaltbreiten die Lichtstärke J', welche übrig bleibt, wenn Licht, von der Lichtstärke = 1, durch eine Flüssigkeitsschicht von 1 cm Dicke hindurchgeht.

Aus dieser Gröfse J' wird der Extinktionskoeffizient e berechnet; derselbe wird definiert als reciproker Wert derjenigen Schichtendicke, die eine Substanz haben mufs, um das durch dieselbe fallende Licht bis auf $^1/_{10}$ der Intensität des auffallenden Lichtes durch Absorption abschwächen zu können. e und J' stehen zu einander in der einfachen Beziehung $e = -\log J'$. Die Ableitung dieser Beziehung siehe Krüfs, Kolorimetrie und Spektralanalyse, S. 78, 1892, und Methoden der Analyse S. 84, 1892. Die abgekürzte Tabelle

von Vierordt (S. 229) zur Berechnung von e aus J' wurde jenen Lehrbüchern entnommen.

Der Extinktionskoeffizient e ist, soweit Lösungen in Betracht kommen, abhängig von der Konzentration c der Lösung, indem unter c die in 1 ccm der Lösung enthaltene Anzahl Gramme der gelösten Substanz verstanden wird. Meist ist jener Koeffizient so angenähert proportional der Konzentration, dafs der Quotient $c/e = A$, d. h. das Absorptionsverhältnis als eine für jede gelöste Substanz wichtige Konstante angesehen werden darf.

Im allgemeinen ist demnach für jede Spektralregion unter Angabe der Konzentration die übrigbleibende Lichtstärke J', der Extinktionskoeffizient e und das Absorptionsverhältnis A festzustellen.

Spezielleres über Apparat und Methode.

Es wird vorteilhaft der Universalspektralapparat von Krüfs benutzt.

Der einfache Spalt wird durch einen Doppelspalt ersetzt (Fig. 79), d. i. ein durch einen horizontalen Querstreifen in

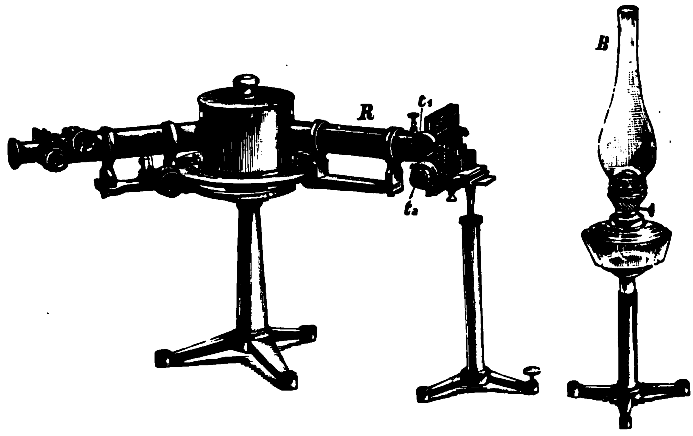


Fig. 79.

zwei Hälften derart geteilter Spalt, dafs beide Hälften unabhängig von einander durch zwei feine Mefsschrauben t_1 und t_2 verengt oder erweitert werden können. Für die Erlangung guter Resultate ist der Umstand wesentlich, dafs die Spaltöffnungen sich nicht einseitig öffnen, sondern dafs die Er-

weiterung der Spalte symmetrisch nach beiden Seiten erfolgt.[1])

Die Breite der Spalte wird in Trommelteilen der mit der Meſsschraube verbundenen Trommelteilungen abgelesen. Jeder Schraubenumdrehung entsprechen 100 Trommelteile. Gesetzt, beide Spaltöffnungen seien durch Licht von verschiedener Stärke beleuchtet. Dem einen Spalt sei die Weite = 1 entsprechend einer Schraubenumdrehung = 100 Trommelteile gegeben, und man müsse den anderen, zunächst etwa auch auf 100 Trommelteile geöffneten Spalt bis auf Trommelteil 30 zudrehen, damit gleiche Helligkeit für eine bestimmte Farbe eintritt, dann ist 0,3 die übrigbleibende Lichtstärke J', aus welcher sich der Wert des Extinktionskoeffizienten e mit Hilfe der Tabelle (S. 229) ohne weiteres ergiebt.

Die zu untersuchenden Flüssigkeiten werden eingefüllt in ein Gefäſs von der in Fig. 80 gezeichneten Form.

Es ist dies ein Glasgefäſs mit planparallelen Wänden und 11 mm innerer Weite. In demselben befindet sich der Schulz'sche Glaskörper a, ein Glaswürfel von 10 mm Dicke. Das Licht hat also eine Schichtdicke von 1 bez. 11 mm Flüssigkeit zu durchlaufen. Zur Wirkung kommen 1 cm Flüssigkeitsschicht im Vergleich zu der Intensität des Lichtes, welches durch den Würfel a in den unteren Spalt einfällt. Es ist deshalb die untere Spalthälfte bei Einstellung auf gleiche Helligkeit zu verengen; war die obere Trommel auf 100 eingestellt, so liest man an der unteren Trommel nunmehr direkt die übrigbleibende Lichtstärke J' ab.

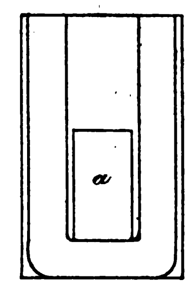


Fig. 80.

Die in das Glasgefäſs einzufüllenden Flüssigkeiten dürfen keine Luftbläschen enthalten; man entfernt dieselben mit einem Platindraht. Werden leicht verdunstende Lösungsmittel angewandt, so wählt man zur Aufnahme der Flüssigkeiten ein entsprechend umgeformtes, verschlieſsbares Glasgefäſs.

Diese Flüssigkeitsgefäſse werden — unmittelbar — vor den Spaltöffnungen auf einem geeigneten Stative (Fig. 79) aufgestellt. Zur Beleuchtung benutzt man entweder elektrisches Licht, Auer'sches Glühlicht, oder die in derselben Figur dargestellte Petroleumlampe B.

Die Aufstellung der Lampe erfolgt in hinreichender Ent-

---

[1]) Krüſs, Kolorimetrie und Spektralanalyse I, S. 86 u. f. 1892.

fernung (etwa 10 cm) von dem Flüssigkeitsbehälter so, dafs dieselbe sich genau in der Verlängerung des Spaltrohrs *R* befindet; die breite Fläche der Flamme sei der Richtung des Rohres parallel. Beide Spalthälften müssen durch die Flamme gleich stark beleuchtet sein. Die Mitte der Flamme mufs daher mit der Halbierungslinie der Spaltöffnungen gleiche Höhe haben. Ob jene Bedingung erfüllt ist, wird am besten geprüft, indem man den einen Spalt etwa auf 30 Trommelteile einstellt, und den anderen Spalt so lange erweitert oder verengt, bis gleiche Helligkeit in beiden entsprechenden Spektralbezirken vorhanden ist.[1]) War die Lampe richtig gestellt, so mufs in diesem Falle auch die zweite Trommel auf die Zahl 30 einstehen.

Eine fernere Voraussetzung für die Erlangung richtiger Ergebnisse ist der Umstand, dafs, wenn die Spaltöffnungen langsam zugedreht werden, auch in dem Augenblick alles Licht aus dem Spektrum ausgelöscht wird, in welchem die Trommeln auf 0 stehen. Sollte dies nicht der Fall sein, so kann durch vorsichtiges Lösen und Anziehen einer an der Trommel angebrachten Druckschraube die Trommelteilung gegen den Nonius bis zur richtigen Einstellung verschoben werden.

Das Flüssigkeitsgefäfs soll unmittelbar vor den Spaltöffnungen so aufgestellt sein, dafs die obere Fläche des Glaswürfels horizontal liegt, und der Halbierungsstreifen der beiden Spaltöffnungen sich in gleicher Ebene mit der Verlängerung jener Fläche befindet. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so sieht man ein breites, schattenförmiges Band im Spektrum, dessen Breite bis zu derjenigen einer mehr oder weniger dicken Linie verringert wird, durch Horizontalstellung der oberen Würfelfläche mit Hilfe der Fufsschraube des Statives. Damit diese Linie mit der Trennungslinie der beiden Spalthälften zusammenfällt, sucht man letztere durch verschieden weite Einstellung beider Spalte deutlich sichtbar zu machen, und reguliert dann die Höhe der horizontalen Würfeloberfläche mit Hilfe der weiteren am Stative angebrachten Schraubvorrichtungen. Vgl. S. 192, Anwendung des Hüfner-Albrecht'schen Rhombus. Zur genauen Feststellung der zu untersuchenden Spektralregion in Wellenlängen bedient man sich der S. 184 u. f. näher beschriebenen Teilvorrichtungen am Fernrohr, und die

[1]) Entsprechende Einstellungen beider Spalte bei gleich starker Beleuchtung werden zunächst zur Vorübung behufs Anwendung der Methode mehrfach ausgeführt; am leichtesten für den Anfänger sind die Einstellungen im grünen Teil des Spektrums.

Abgrenzung einer bestimmten Spektralregion erfolgt mit Hilfe des S. 185 beschriebenen Okularschiebers.

Zu genaueren Ergebnissen führt die Methode nur dann, wenn solche Teile des Absorptionsspektrums untersucht werden, in denen kein schroffer Intensitätswechsel stattfindet, sondern vielmehr die Intensität ganz allmählig zu- oder abnimmt; es empfiehlt sich, um Fehler nach dieser Richtung zu vermeiden oder zu verringern, die Breite des Okularspaltes möglichst gering zu wählen; doch soll die Minimalbreite nicht unter 50 Trommelteilen betragen.

Bei der Untersuchung einer Lösung sind noch verschiedene Umstände zu berücksichtigen.

1. Die Lösung soll annähernd auf Zimmertemperatur erwärmt sein; bezüglich der Temperatur des Raumes und deren Einfluſs auf die Konstanten des Apparates gelten die Ausführungen S. 181. 4 bis 5° Temperaturdifferenz sind allenfalls zu vernachlässigen. Es ist Sorge zu tragen, daſs die Erwärmung der Lösung durch die benachbarten Lichtquellen keinen gröſseren Betrag erreicht (Bremer, Zeitschr. anorgan. Chem. 1, S. 112. 1892).

2. Der Einfluſs des Lösungsmittels auf den Wert von J' infolge von Lichtabsorptions- und Reflexionsverlusten ist nicht zu vernachlässigen.

Wird das Flüssigkeitsgefäſs mit Wasser angefüllt, so muſs man bei Einstellung auf gleiche Helligkeit den oberen Spalt auf den Trommelteil 90,5 verengen, wenn der untere Spalt auf 100 Trommelteile einsteht. Bei Untersuchung aller wässerigen Lösungen wird daher bei Beginn der Messungen die obere Trommel auf 90,5, die untere auf 100 eingestellt.

Nach Krüſs ist bei Stellung der unteren Trommel auf 100 die folgende Stellung der oberen Trommel notwendig:

für	Alkohol	(90%)	= 95,0
„	„	absol.	= 110,0
„	Äther	wasserhaltig	= 98,0
„	„	wasserfrei	= 91,5
„	Chloroform	wasserfrei	= 112,0
„	Benzol	„	= 102,5
„	Eisessig	„	= 88,0.

Die Messungen erfolgten für die Spektralregion: λ 513,1 — λ 523,0; es empfiehlt sich jedoch, für das zu benutzende Lösungsmittel die Messung jener Absorptionsgröſsen selbstständig vorzunehmen, da Abweichungen von obigen Werten stattfinden können.

3. Es ist auf die Wahl der zweckmäſsigsten Konzentrationen Bedacht zu nehmen.

Erfahrungsgemäfs gelangt man zu den besten Ergebnissen dann, wenn die Konzentrationen so gewählt werden, dafs die untere Spalthälfte bei Einstellung auf gleiche Helligkeit von der Trommelstellung 100 auf 30 bis 10 Trommelteile verengt werden mufs, die übrigbleibende Lichtstärke J' demnach den Wert 0,3 bis 0,1 annimmt. Ist die Lösung so schwach gefärbt, dafs J' wesentlich mehr als 0,3, etwa 0,5 oder 0,6 beträgt, so ist es im Interesse der Genauigkeit wünschenswert, den Trommeln vor der Messung die Einstellung 50, entsprechend einer halben Schraubenumdrehung zu geben. Der erlangte Wert ist dann behufs Berechnung von J' mit 2 zu multiplizieren.

Spaltbreiten, welche wesentlich mehr als 100 Trommelteilen entsprechen, sind zu vermeiden; zu konzentrierte Lösungen sind daher zu verdünnen, oder besser ist es, in diesen Fällen mit stärkeren Lichtquellen, wie mit Auer'schem Glühlicht oder elektrischem Licht, zu arbeiten.

Da das Absorptionsverhältnis $A = \frac{c}{e}$ in vielen Fällen mit der Konzentration eine geringe Änderung erfährt, bei Elektrolyten anscheinend vom Grade der Ionisation[1]) (elektrolytische Dissociation) abhängig ist, so wird A für verschiedene Konzentrationen festgestellt, sobald es sich um ein genaueres Studium der Absorptionsverhältnisse eines Stoffes handelt.

Anwendung des Hüfner-Albrecht'schen Rhombus bei der Methode von Vierordt.

Diese in letzter Zeit[2]) vorgeschlagene Verbesserung des Vierordt'schen Spektrophotometers soll hier zweckmäfsig besonders besprochen werden.

In Fig. 81 ist D der am Spaltrohr S befestigte Doppelspalt mit den die Spaltbreite regulierenden Mikrometerschrauben m_1 und m_2. A ist das auf einem Mikrometerstativ ruhende Flüssigkeitsgefäfs mit dem Schultz'schen Glaskörper g. Zwischen dem Flüssigkeitsgefäfs und Doppelspalt, in unmittelbarer Nähe beider, befindet sich der rhombische Glaskörper R. Durch die Einschaltung dieses Glaskörpers wird bezweckt, die beiden Spektren im Doppelspalt durch eine scharfe und feine Trennungslinie von einander zu scheiden, und so den störenden Einflufs der bei der bisher befolgten Methode etwas dicken Trennungslinie aufzuheben (S. 190).

Damit dieser Zweck erreicht wird, mufs mit Hilfe der

---

[1]) J. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. 25, S. 2989, 1892.

[2]) Krüfs, Zeitschr. anorgan. Chem. 1, S. 122, 1892.

Stellschrauben s_1 und s_2 der Rhombus so befestigt werden, daſs seine dem Spalte zunächst befindliche horizontale Kante sich in gleicher Höhe, sowie in unmittelbarer Berührung mit der Trennungslinie der beiden Spalthälften befindet, und daſs der horizontale Schnitt des Rhombus in der Verlängerung der optischen Axe des Spaltrohres liegt.

Das obere Bündel der Lichtstrahlen $t\,t'$, welches die 11 mm dicke Flüssigkeitsschicht durchläuft, fällt auf die untere, das

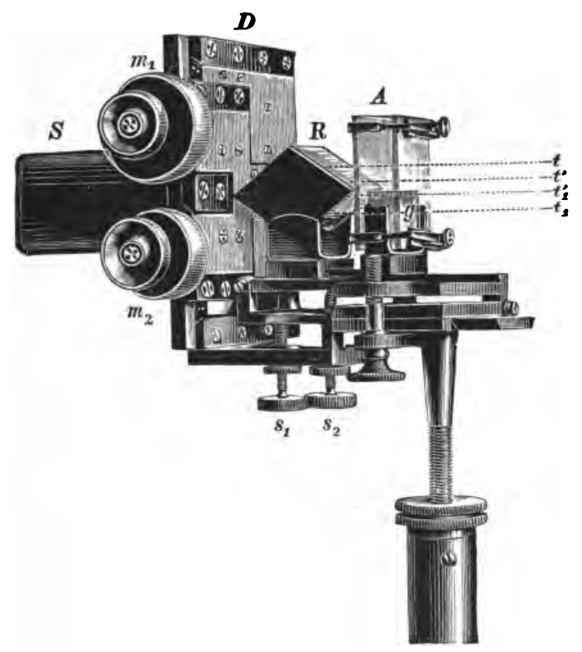


Fig. 81.

untere Bündel $t_1\,t_1'$, welches durch den Schultz'schen Glaskörper hindurchgeht, auf die obere Spalthälfte, und zwar so, daſs die Strahlen t und t_1 in der horizontalen am Spalt befindlichen Kante des Rhombus aneinander grenzen. Die den untersten und den obersten Teil des Spaltes beleuchtenden Strahlen t' und t_1' lassen dagegen bei ihrem Durchgang durch das Flüssigkeitsgefäſs einen mehrere Millimeter breiten Raum frei, innerhalb dessen die obere Fläche des Glaskörpers g verschoben werden darf, ohne zu den oben erwähnten störenden Erscheinungen Veranlassung zu geben. Vgl. auſserdem über die

Wirkung des Rhombus Hüfner, Zeitschr. physik. Chem. 3, S. 563, 1889.

Als besonders bemerkenswert ist hervorzuheben, dafs bei dieser Anordnung die untere Spalthälfte von dem oberen Licht beleuchtet wird und umgekehrt. Demgemäfs wird hier die untere Mefsschraube m_2 auf 100 eingestellt, und die obere Spalthälfte (mit gröfserer Mefstrommel m_1) bis zur Einstellung auf gleiche Helligkeit verengt (vgl. S. 189, 191 und 192.)

Es darf nicht unterlassen werden, vor Beginn der Versuche die Lichtquelle so zu stellen (S. 190), dafs das obere und untere Spektrum bei gleicher Spaltbreite gleiche Helligkeit haben; auch ist während der Versuche der Rhombus R zur Abhaltung fremden Lichtes mit einer Kapsel zu bedecken.

Für Übungszwecke seien die folgenden von G. Krüfs ausgeführten Messungen in den geeignetsten Teilen des Kaliumpermanganatspektrums angeführt:

Spektralregion	In 1 ccm der Lösung sind enthalten: 0,00025 g		0,000125 g		0,0000625 g		Absorptionsverhältnis
	J'	e	J'	e	J'	e	A
λ 494,7 – λ 486,5	0,043	1,36654	0,230	0,63828	0,477	0,32149	0,0001909
λ 486,5 – λ 480,9	0,076	1,17393	0,287	0,54212	0,539	0,26842	0,0002251
λ 480,9 – λ 474,8	0,154	0,81248	0,440	0,35655	—	—	0,0003277

Zur Berechnung des Absorptionsverhältnisses wurde das Mittel aller in einer Region bei den verschiedenen Konzentrationen gefundenen Extinktionskoeffizienten benutzt.

Ebenso häufig als die spektrophotometrische Methode von Vierordt gelangen die Polarisationsspektrophotometer von Glan und besonders von Hüfner zur Anwendung. Glan, Wied. Ann. 1, S. 351, 1877; Hüfner, Journ. prakt. Chem. (2) 16, S. 290, 1877, und Zeitschr. physik. Chem. 3, S. 562, 1889. Über den Vergleich der Methoden siehe G. und H. Krüfs, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse, und Krüfs, Zeitschr. anorgan. Chem. 1, S. 104, 1892. Der daselbst besprochene Nachteil der Polarisationsspektrophotometer, betreffend den gröfseren Lichtverlust, wird einigermafsen unschädlich gemacht durch die Anwendung des sehr vorteilhaften Auer'schen Gasglühlichtes.

Verwertung der Absorptionsspektren.

Die Untersuchung der Absorptionsspektren in qualitativer und quantitativer Hinsicht ist namentlich nach den folgenden Richtungen von Bedeutung:

1. Die Feststellung des Extinktionskoeffizienten e und des Absorptionsverhältnisses

$$A = \frac{c}{e}$$

ermöglicht für gefärbte Lösungen eine zuweilen sehr genaue Konzentrationsbestimmung. Ist A (wenn nötig für mehrere Konzentrationen) bekannt, so wird nach der Gleichung $c = A \cdot e$, die unbekannte Konzentration einer Lösung aus ihrem Extinktionskoeffizienten berechnet.

Beispiele siehe G. und H. Krüfs, Kolorimetrie und Spektralanalyse 1892.

2. Das Absorptionsspektrum ist für die Erkennung und Identifizierung elementarer und zusammengesetzter Stoffe von grofser analytischer Bedeutung.

Über elementare Spektren vgl. u. a. Krüfs und Nilson, Ber. d. d. chem. Ges. 20, S. 2134, 1887; über die Bedeutung der Dunkelheitsmaxima für die Identifizierung von Farbstoffen vgl. S. 181.

3. Das Absorptionsspektrum steht in gesetzmäfsiger Beziehung zur Konstitution der Verbindungen. Das Studium der Absorptionsgröfsen gestattet daher nach dieser Richtung wertvolle Schlüsse. Vgl. Kock, Wied. Ann. 32, S. 167, 1887; G. Krüfs, Zeitschr. physik. Chem. 2, S. 312, 1888; ibid. ältere Litteratur; C. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 2527, 1888; Hartley, Journ. Chem. Soc. S. 641, 1888; Althaufse und Krüfs, Ber. d. d. chem. Ges. 22, S. 2065, 1889; Schütze, Zeitschr. physik. Chem. 9, S. 109, 1892; Grebe, ibid. 10, S. 673, 1892; Weigle, ibid. 11, S. 22, 1893.

4. Die Absorptionserscheinungen sind von besonderem Interesse für die Theorie der Lösungen. Walther, Wied. Ann. 36, S. 518, 1889; Rigollot, Compt. rend. 112, S. 38, 1891; Knoblauch, Wied. Ann. 43, S. 738, 1891; Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 9, S. 579, 1892; Lellmann, Lieb. Ann. 270, S. 204, 1892.

XIX. Die Drehung der Polarisationsebene.

Allgemeines.

Während bei einem gewöhnlichen Lichtstrahl die Schwingungen der Ätherteilchen nach den verschiedensten senkrecht zur Axe liegenden Richtungen erfolgen, nennt man einen

Lichtstrahl geradlinig polarisiert, wenn die Schwingungen der Ätherteilchen sämmtlich in einer einzigen Ebene stattfinden.

Diese Schwingungsebene sei mit dem Namen der Polarisationsebene bezeichnet.[1])

Polarisiertes Licht kann auf verschiedene Weise erzeugt werden; sehr einfach dadurch, daſs man gewöhnliches Licht durch ein Nicol'sches Prisma hindurchtreten läſst. Es ist dies eine bestimmte Kombination zweier Kalkspathschliffe (Landolt, Optisches Drehungsvermögen S. 3, 1879), durch welche das eintretende Licht in zwei polarisierte Lichtstrahlen zerlegt wird, und zwar so, daſs nur der eine (auſserordentliche) Lichtstrahl ungehindert durch das Prisma hindurchgeht, während der andere (ordentliche) Strahl durch totale Reflexion fortgeschafft wird.

Werden zwei solcher Nicol'scher Prismen, bei — gleicher — Orientierung, hintereinander in einem Rohre angebracht, so wird der polarisierte Lichtstrahl, welcher das erste Prisma verläſst, auch das zweite Prisma ungehindert und ungeschwächt durchwandern; dasselbe wird der Fall sein, wenn das zweite Prisma um einen Winkel von 180^0 gedreht wird, denn auch in dieser Stellung werden die Polarisationsebenen beider Prismen parallele Richtung haben. Dreht man aber das zweite Prisma um 90 oder 270^0, so stehen die Polarisationsebenen beider Prismen senkrecht aufeinander, und man erhält so zwei Stellungen, in denen das aus dem ersten Nicol austretende Licht vollständig ausgelöscht wird. Ein hinter dem zweiten Nicol beobachtendes Auge wird daher bei einer Drehung eines der Prismen um 360^0 in Abständen von je 90^0 zweimal den Eindruck gröſster Helligkeit und ebenso oft denjenigen gröſster Dunkelheit erhalten, während für andere Stellungen der Prismen gegeneinander mittlere Helligkeitsstufen wahrgenommen werden.

Man nennt das erste Prisma den Polarisator, das zweite, dem Auge zunächst befindliche Prisma, den Analysator.

Werden Polarisator und Analysator, von homogenem Licht beleuchtet, auf gröſste Dunkelheit eingestellt, und wird zwischen beiden Prismen ein durchsichtiger Körper eingeschaltet, etwa eine in einem Rohre befindliche Flüssigkeit, so erscheint bei manchen Flüssigkeiten das vorher dunkle Gesichtsfeld hell, und es muſs eines der beiden Nicols um einen bestimmten Winkel gedreht werden, damit wieder der Eindruck gröſster Dunkelheit hervorgerufen wird (Prinzip der einfacheren Polarisationsapparate).

---

[1]) Nach Fresnel erfolgen die Schwingungen des Äthers senkrecht zur Polarisationsebene; obige Annahme von Naumann soll wegen der gröſseren Einfachheit hier bevorzugt werden.

Man spricht von einer Drehung der Polarisationsebene durch die Substanz, und einem Drehungswinkel, unterscheidet optisch aktive und inaktive Stoffe, und nennt die Substanz rechts- oder linksdrehend je nach dem Sinne der Drehung der Polarisationsebene, je nachdem das analysierende Prisma nach rechts oder links gedreht werden mufste, um wieder Dunkelheit zu erzeugen (S. 203).

Das spezifische Drehungsvermögen.

Es soll uns hier nur das Drehungsvermögen der Flüssigkeiten und gelöster Stoffe beschäftigen.

Die Gröfse der Drehung der Polarisationsebene hängt ab:

1. Von der Natur des Stoffes;
2. von der Anzahl der optisch aktiven Molekeln, welche auf den Lichtstrahl einwirken; bei homogenen Flüssigkeiten demnach von der Länge der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht und der Dichte der Flüssigkeit; bei Lösungen von der Länge ihrer Schicht und ihrer Konzentration;
3. von der Wellenlänge des zur Beobachtung benutzten Lichtes;
4. von der Temperatur, bei welcher die Beobachtung erfolgt;
5. bei Lösungen auch von der Natur des Lösungsmittels.

Es sei α der Drehungswinkel, d. h. der Winkel, um welchen das analysierende Prisma nach Einlegen einer mit aktiver Flüssigkeit gefüllten Röhre nach rechts oder links gedreht werden mufs, damit die Erscheinungen der Nullstellung wieder eintreten; d sei die Dichte der Flüssigkeit, und l die Länge der Flüssigkeitsschicht bez. des betreffenden Rohres in Dezimetern.

Dann nennt man:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \, . \, d}$$

das spezifische Drehungsvermögen oder die spezifische Rotation einer homogenen Flüssigkeit.

Das spezifische Drehungsvermögen wird definiert als diejenige Drehung der Polarisationsebene, welche von 1 g aktiver Substanz bewirkt wird, wenn dasselbe den Raum eines Kubikcentimeters einnimmt, und als eine Schicht von 1 dcm Länge auf den Lichtstrahl einwirkt.

Das molekulare Drehungsvermögen bezeichnet dann diejenige Drehung, welche eine dem Gramm-Molekulargewicht entsprechende Menge, auf 1 ccm verteilt, in einer Schicht von 1 mm Länge hervorruft.

Man schreibt hier:

$$[m] = \frac{m\,\alpha}{100\,l\,d} = \frac{m\,[\alpha]}{100}.$$

Die Division durch 100 erfolgt nur, um die Zahlen zu verkleinern.

Ist c die Anzahl der in 100 ccm einer Lösung enthaltenen Gramme Substanz, so wird das spezifische Drehungsvermögen des drehenden Stoffes für die angegebene Konzentration nach der Formel berechnet:

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l\,c};$$

ebenso ist:

$$[m] = \frac{m\,\alpha}{l\,c}.$$

Ist der Gehalt der Lösung in Gewichtsprozenten gegeben, sind in 100 g der Lösung p g Substanz enthalten und ist d die Dichte der Lösung, so ist für die betreffende Konzentration das spezifische Drehungsvermögen der drehenden Substanz:

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l\,.\,p\,.\,d}$$

und das molekulare Drehungsvermögen:

$$[m] = \frac{m\,\alpha}{l\,p\,d}.$$

Häufig wird man sich bei der Untersuchung von Lösungen mit der Berechnung nach obigen Formeln begnügen; doch ist dann stets aufser der Temperatur die Konzentration der Lösung und das Lösungsmittel anzugeben.

Im allgemeinen ist die spezifische Rotation einer drehenden Substanz keineswegs der Konzentration der Lösung proportional. Man wird daher, falls die Untersuchung vollständig sein soll, die Werte $[\alpha]$ für verschiedene Konzentrationen berechnen, und die Beziehung von Konzentration und spezifischer Rotation durch Formeln von der Form $[\alpha] = A + B\,q$ und $[\alpha] = A + B\,q + C\,q^2$ zum Ausdruck bringen.

Hier bezeichnet q die Anzahl der in 100 g der Lösung enthaltenen Gramme des Lösungsmittels, A und B bez. auch C sind Konstanten, deren Werte aus drei oder mehr Bestimmungen von $[\alpha]$ für verschiedene Werte von q leicht festgestellt werden. A ist, die Untersuchung hinreichender Konzentrationen vorausgesetzt, die wahre spezifische Rotation der gelösten Substanz, da $[\alpha]$ diesen Wert annimmt für $q = 0$.

Um zu entscheiden, ob im gegebenen Falle die zwei- oder

dreikonstantige Formel anzuwenden ist, ist es vorteilhaft, nach Bestimmung von $[\alpha]$ für verschiedene möglichst abweichende Konzentrationen die Beziehung von $[\alpha]$ und q graphisch durch Einzeichnung der entsprechenden Werte in ein Koordinatensystem darzustellen (S. 179). Ist die betreffende Kurve geradlinig, so genügt die Formel $[\alpha] = A + Bq$; andrenfalls gelangt die Formel:

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2$$

zur Anwendung.

So genügt beisp. für Weinsäure die erstere Formel; es ist für Natriumlicht $[\alpha] = 1{,}950 + 0{,}1303\,q$ (als Versuchssubstanz zu empfehlen).

Will man das wahre spezifische Drehungsvermögen des gelösten Stoffes mit möglichster Genauigkeit feststellen, so wird zur Herstellung der Lösung ein inaktives Lösungsmittel gewählt, welches besonders grofse Konzentrationen zuläfst. Zweckmäfsig ist die Untersuchung in mehreren Lösungsmitteln. Je konzentrierter die Lösung ist, um so geringer sind die Abweichungen der für die betreffende Konzentration und der für die reine Substanz berechneten Werte $[\alpha]$. Bei schwer löfslichen Stoffen mufs man auf die Berechnung des spezifischen Drehungsvermögens für die reine Substanz verzichten. Man begnügt sich hier mit der Aufstellung obiger Interpolationsformeln, welche die Abhängigkeit von spezifischer Rotation und Konzentration zum Ausdruck bringen.

Einfluss der Wellenlänge. Man beschränkt sich bisher meist auf die Anwendung des Natriumlichtes; selten wird das weniger intensive Lithiumlicht oder das zu flüchtige Thalliumlicht angewandt. Bei Benutzung des Lithiumlichtes ist zwischen Flamme und Apparat zur Fernhaltung beigemengter gelber Strahlen ein geeignetes rotes Glas einzuschalten.

Ein dem Werte $[\alpha]$ beigefügter Index bezeichnet alsdann die angewandte Lichtart; so schreibt man $[\alpha]_D$ (spec. Drehung für Natriumlicht); $[\alpha]_{Li}$ für Lithiumlicht etc.

Soll die Ablenkung der Polarisationsebene für andere Strahlengattungen des Spektrums bestimmt werden, so geschieht dies durch Kombination eines Polarisations- und Spektralapparates nach dem zuerst von Broch angegebenen Verfahren, durch Messung der Rotationsdispersion (Landolt, Drehungsvermögen, S. 119, 1879).

Das Licht, welches zur Verwendung kommt, soll längere Zeit andauern, und möglichst intensiv sein.

Zur Erzeugung von homogenem Natriumlicht kann die in

Fig. 82 dargestellte oder eine derselben ähnliche Lampe benutzt werden.

a ist ein Bunsenbrenner, *b* ein mit Ausschnitt versehener Schornstein, *d* eine drehbare Säule, an welcher sich ein aus Platindraht und Platinnetz hergestellter Löffel befindet. In diesem Löffel wird das Salz geschmolzen und in dem heissesten Theil der Flamme verflüchtigt.

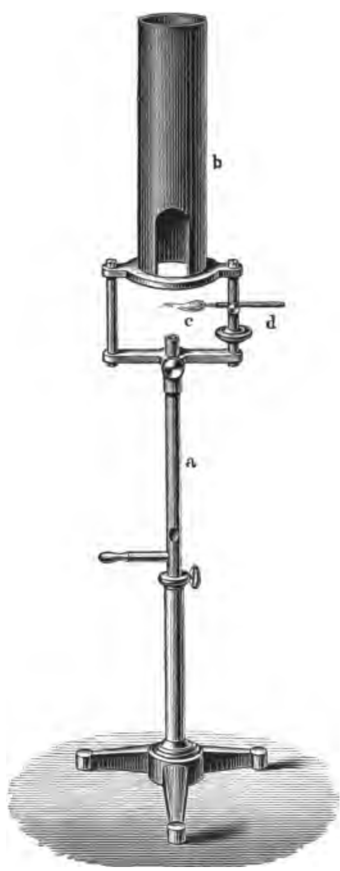


Fig. 82.

Sehr empfehlenswert zur Erzeugung von intensivem länger andauernden Natriumlicht ist auch die folgende einfache Vorrichtung:

Ein starker Platindraht wird mit etwas Platindrahtnetz umwickelt. Das erforderliche Chlornatrium oder auch das in neuerer Zeit wegen der gröfseren Lichtintensität vielfach bevorzugte Bromnatrium wird geschmolzen, fein pulverisiert und das zu starker Rotglut erhitzte Platinnetz alsdann in das in einem Platinschiffchen befindliche Natriumsalz eingewälzt. Als Lichtquelle ist ein Münke'scher Brenner zu empfehlen (vgl. auch S. 179).

Einflufs der Temperatur; Flüssigkeitsröhren und Flüssigkeiten. 1° Temperaturerhöhung kann bei einer Flüssigkeitssäule von 2 dcm Länge eine Verminderung des Drehungswinkels um mehrere Zehntel Grade herbeiführen. Die Beobachtungstemperatur mufs daher bei genaueren Versuchen stets angegeben werden. Vortheilhaft ist es in diesem Falle, die Versuche auf eine konstante Temperatur von 20° zu beziehen; es ist dies leicht ausführbar, wenn die Flüssigkeitsröhren ihrer ganzen Länge nach mit einem äufseren Metallmantel (Fig. 83) umgeben werden, welcher mit einer Thermometeröffnung *d* versehen, und während des Versuches mit fliefsendem Wasser angefüllt ist.

Ist diese Einrichtung nicht vorgesehen, so haben die zur Füllung mit Flüssigkeit dienenden Röhren die gewöhnliche Form (Fig. 84).

Es sind Glasröhren A von meist 1 bis 2 dcm Länge; sie sind an ihren Enden genau senkrecht zu ihrer Axe ab-

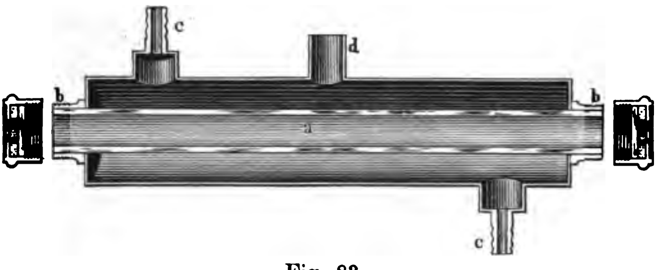


Fig. 83.

geschliffen, und werden durch planparallele Glasplatten (g_1 g_2) verschlossen, die durch Schraubvorrichtungen (m_1 n_1; m_2 n_2) angedrückt werden.

Das Andrücken darf nicht zu fest geschehen. Da das Glas durch Druck doppeltbrechend wird und sich dann an der Drehung der Polarisationsebene beteiligt, so sind Fehler nach dieser Richtung zu vermeiden. Es wird daher, um ein zu festes Andrücken verhindern zu können, auf die innere Glasfläche ein zu diesem Zweck vorhandener Kautschukring gelegt.

Auch ist es erwünscht, bei einem neuen Apparate zunächst die Brauchbarkeit der Verschlufsgläser zu prüfen. Man

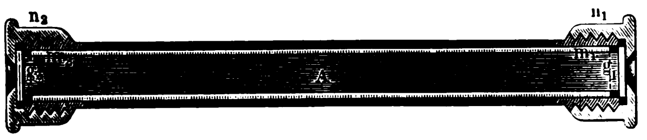


Fig. 84.

hat festzustellen, ob eine Verschiebung der bei eingelegtem offenen Rohre beobachteten Nullpunktstellung selbst dann eintritt, wenn die unter mäfsigem Druck verschlossene leere Röhre eingelegt wird.

Die Länge des Rohres mufs genau vom Mechaniker angegeben sein; andrenfalls siehe die Mefsvorrichtung Landolt, Drehungsvermögen, S. 125, 1879.

Röhre und Verschlufsplatten sind sorgfältig zu reinigen.

Die Flüssigkeiten sind so einzufüllen, dafs Luftblasen vermieden werden. Dieselben sollen klar sein; bei etwaiger Filtration der Lösungen suche man die Änderungen der Konzentration zu vermeiden. Letztere sind zweckmäfsig nach Gewichtsprozenten anzugeben. Bei den Wägungen unterlasse man nicht für genauere Bestimmungen die Reduktion auf den leeren Raum (S. 4). Die spezifischen Gewichte werden mit dem Pyknometer bestimmt (S. 12). Die vierte Dezimale soll noch fehlerfrei sein.

Besondere Beachtung verdienen noch die Birotation und ähnliche Erscheinungen, wonach das Drehungsvermögen mancher Lösungen mit der Zeit eine Änderung erfährt, und häufig erst nach längerer Zeit einen konstanten Wert annimmt (Ostwald, Allgem. Chem. II. Aufl., Bd. 1, S. 496, 1891, und Sonnenthal, Zeitschr. physik. Chem. 9, S. 656, 1892).

I. Der Polarisationsapparat von Mitscherlich.

Der Apparat (Fig. 85 und 86), in seiner einfachsten Gestalt, besteht aus einem polarisierenden Nicol *a*, durch welches das von einer Lichtquelle kommende Licht polarisiert wird. Eine Sammellinse macht die Strahlen parallel, die alsdann nach dem Durchgange durch die leere oder mit Flüssigkeit gefüllte Röhre *f* das zweite analysierende Prisma *b* antreffen, welches meist mit einer Kreisscheibe (mit Noniusablesung S. 210) fest verbunden, und mit derselben drehbar ist. Zuweilen, wie in Figur, ist die Kreisscheibe unbeweglich, dagegen die Noniusvorrichtung mit Hilfe des Griffes *c* mit dem Prisma drehbar.



Fig. 85.

Fig. 86.

Die Beobachtungen werden in einem wenigstens teilweise verdunkelten Zimmer aufgeführt; zur Abhaltung fremden Lichtes kann hinter der

mit Natriumlicht gespeisten und in einigen Centimetern Abstand vom Apparat aufgestellten Flamme ein schwarzer Schirm angebracht werden.

Man sucht zunächst bei eingelegter leerer Röhre durch Umdrehung des Analysators um 360° diejenigen beiden um 180° verschiedenen Stellungen desselben auf, für welchen die Nicols gekreuzt sind, demnach die Dunkelheit am gröfsten ist.

Das Gesichtsfeld erscheint dann, falls es einigermafsen grofs ist, wie in Fig. 87; der schwarze Streifen soll sich in der Mitte des Feldes befinden. Durch Drehung des Polarisators mit Hilfe der Schraube *e* kann man bewirken, dafs diese Nullstellung mit dem Nullpunkt der Teilung zusammenfällt; doch ist diese Orientierung meist schon vom Mechaniker vorgenommen.

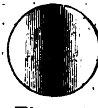


Fig. 87.

Nach Feststellung beider Nullpunkte wird die mit Flüssigkeit gefüllte Röhre eingelegt, und alsdann der Winkel gemessen, um welchen der Analysator nach rechts oder links gedreht werden mufste, damit wieder der Eindruck gröfster Dunkelheit im Gesichtsfelde hervorgebracht wird.

Ist jener Drehungswinkel, vom Nullpunkt aus gerechnet, bei Rechtsdrehung des Analysators kleiner als bei Linksdrehung, so handelt es sich in den weitaus meisten Fällen um eine rechtsdrehende, im entgegengesetzten Falle um eine linksdrehende Substanz.

Wenn beispielsweise die Wiedereinstellung auf Dunkelheit eine Rechtsdrehung um 40° und eine Linksdrehung demnach um 140° erfordert, so kann man annehmen, dafs eine rechtsdrehende Substanz vorliegt.

Um in zweifelhaften Fällen, etwa bei stark aktiven Flüssigkeiten, Sicherheit zu erlangen, wählt man Röhren von halber Länge, oder untersucht Lösungen von halber Konzentration. Dann mufs die Ablenkung halb so grofs sein, als in ersterem Falle. Also, im obigen Beispiele wird dann, falls Rechtsdrehung vorlag, zur Wiedereinstellung auf Dunkelheit eine Drehung nach rechts um 20° bez. 200° erforderlich sein; bei Linksdrehung des Stoffes würde dagegen die Dunkelstellung mit 110° und 290° zusammenfallen, denn es ist:

$$290^\circ = 360^\circ - \frac{140^\circ}{2}.$$

Für einigermafsen genaue Messungen sind stets eine gröfsere Anzahl von Beobachtungen erwünscht, und zwar unter gleichmäfsiger Berücksichtigung beider um 180° entfernter Einstell-

punkte; denn häufig zeigen sich nach dieser Richtung kleine Abweichungen. Die Unterschiede in den einzelnen Ablesungen betragen meist einige Zehntel Grade.

In neuerer Zeit werden die Apparate von Mitscherlich vielfach nach dem Prinzip der Halbschattenapparate konstruiert. Vor dem Analysator wird ein kleines Fernrohr angebracht, und hinter dem Polarisator eine Quarzplatte von bestimmter Wellenlänge eingesetzt. Es treten dann bei der Drehung des Analysators ganz die Erscheinungen gleichförmiger und ungleichförmiger Beschattung der beiden Hälften des Gesichtsfeldes ein, wie bei den weiter unten beschriebenen Apparaten von Laurent und Lippich. Es mag daher auf diese S. 206 u. 209 sowie auf Fig. 93 verwiesen werden. Diese neuere Konstruktion des Mitscherlich'schen Apparates ist etwas empfindlicher als die ältere.

2. Das Polaristrobometer von Wild.

Dieser Apparat (Fig. 88 und 89) läfst schärfere Einstellungen zu, als derjenige von Mitscherlich.

Zwischen dem polarisierenden und analysierenden Nicol *a* und *b* befindet sich bei diesem Apparate als wesentlichster Bestandteil eine aus zwei Quarz- oder Kalkspatschliffen hergestellte Savart'sche Doppelplatte *s* [1]), durch welche eine Anzahl paralleler schwarzer Interferenzstreifen (Fig. 90) hervorgebracht wird, die bei bestimmten Stellungen der Prismen gegeneinader verschwinden.

Auf diese Helligkeitsmaxima, deren Lage am Teilkreise durch aktive Flüssigkeiten verschoben wird, erfolgt die Einstellung des Apparates.

Das von einer Natriumflamme beleuchtete polarisierende Prisma ist fest verbunden mit einer Nonius-Ablesevorrichtung *E*, deren Drehung mittelst des an der Zahnstange *Q* befestigten Knopfes *P* bewirkt wird. Zur Ablesung dient das Fernrohr *T*. Dasselbe trägt bei *V* einen schräggestellten Spiegel, durch welchen das Licht einer kleinen Gasflamme auf den Nonius reflektiert wird. Zu beachten ist, dafs wegen der Drehung des dem Auge abgewandten Polarisators der Linksdrehung der Scheibe *E*, und demnach Rechtsdrehung des Knopfes *P* eine Rechtsdrehung der betreffenden Substanz entspricht.

---

[1]) Wüllner, Physik Aufl. III, Bd. 2, S. 604, 1875.

Der Substanz kommt demnach diejenige Drehung zu, welche der Stange Q erteilt wird.

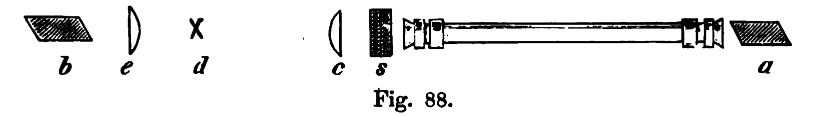


Fig. 88.



Fig. 89.

Die Einstellung auf die Nulllage erfolgt, indem man beim Drehen von Q um 360° diejenigen um 90° verschiedenen vier Stellungen aufsucht, bei denen die Interferenzstreifen (Fig. 90) möglichst verschwinden.

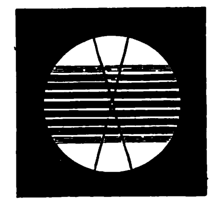


Fig. 90.

Mit Hilfe der Schraube M kann man, falls dies nicht schon geschehen sein sollte, bewirken, dafs die Nullpunkte annähernd mit den Teilstrichen 0°, 90°, 180° und 270° der Kreisteilung zusammenfallen.

Die Einstellung auf gröfste Helligkeit kann sehr scharf geschehen. Am Apparate ist ein kleines Fadenkreuzfernrohr angebracht (Fig. 88 Vorrichtung c, d, e), dessen Okular so eingestellt wird, dafs das Fadenkreuz scharf hervortritt. Das-

selbe soll dann, bei Einstellung auf die Helligkeitsmaxima, symmetrisch gegenüber den etwa noch vorhandenen dunkleren Teilen am Rande des Gesichtsfeldes gestellt sein.

Um den Sinn der Drehung festzustellen, verfährt man wie auf S. 203. Da hier vier Nullstellungen vorhanden sind, ist etwas gröfsere Vorsicht geboten.

Gesetzt, der Nullpunkt liege bei 0°, 90°, 180° und 270° und man fände (bei nach rechts nummeriertem Kreis) nach Einlegen der gefüllten Röhre die Lage der Helligkeitsmaxima bei 40°, 130°, 220° und 310°, so kann eine Rechtsdrehung von 40°, oder Linksdrehung von 50° in Frage kommen. Nimmt man dann aber eine Röhre von halber Länge, oder Lösung von halber Konzentration, so wird im Falle der Rechtsdrehung das Verschwinden der Interferenzstreifen bei 20°, 110°, 200° und 290°, im Falle der Linksdrehung bei 65°, 155°, 245°, 335° eintreten müssen.

Bei Stoffen von sehr starker Drehung kann der Drehungswinkel mehr als 90° betragen; sobald man aber mit Röhren von verschiedenen Längen arbeitet, und berücksichtigt, dafs bei halber Länge die Ablenkung um die Hälfte ihres Wertes verkleinert werden mufs, können auch in diesen seltenen Fällen nie Zweifel entstehen, ob der Ablenkungswinkel $= \alpha$ oder $90^0 + \alpha$ zu setzen ist.

Bei genauesten Versuchen wird man für jede der vier Nulllagen die Beobachtung ausführen; meist genügt aber die Feststellung für je zwei um 180° verschiedene Nullpunkte. Bei hinreichender Übung der Beobachtung betragen die Abweichungen der einzelnen Versuche nur einige hundertstel Grade.

Die Messungen werden in etwas verdunkeltem Zimmer ausgeführt. Die Flüssigkeiten sollen klar sein; geringe Färbungen schaden wenig.

3. Der Halbschattenapparat nach Laurent.

Bei diesem Polaristrobometer (Fig. 91 und 92) treten die Strahlen einer Natriumflamme zunächst durch ein Diaphragma, welches zur Fortschaffung der dem gelben Licht beigemengten Strahlen einen Krystallschliff von Kaliumbichromat enthält.

Die Strahlen gelangen alsdann durch die Linse *e* in paralleler Richtung in das polarisierende Nicol *d*, und treffen dann auf ein zweites Diaphragma *f*, welches zur Hälfte mit einer parallel zur Axe geschliffenen durchsichtigen Quarz- oder Glimmer-

platte von bestimmter Dicke bedeckt ist. Von hier gelangen die Strahlen durch die Flüssigkeitsröhre *p* in das analy-

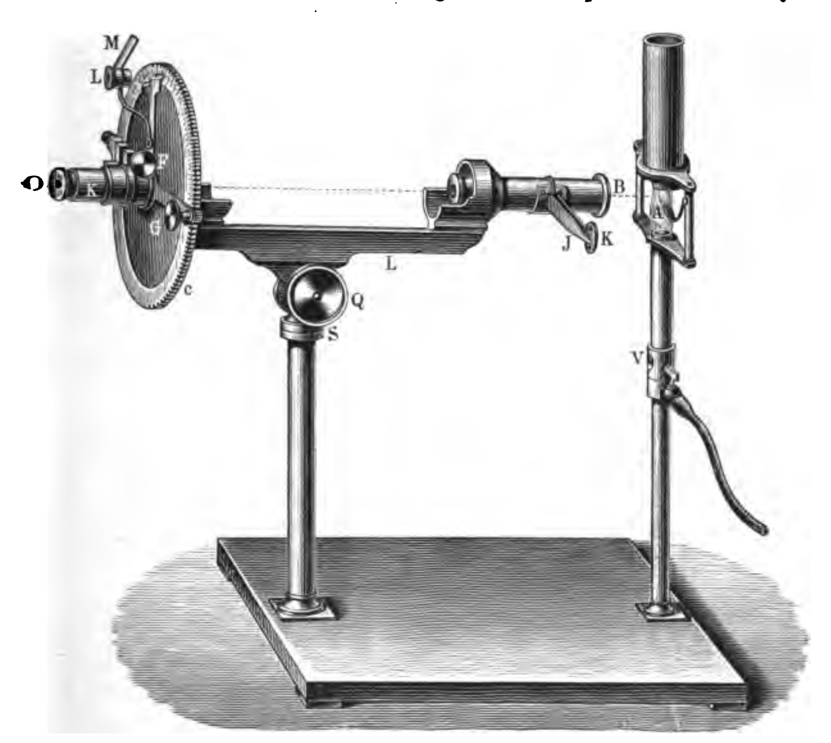


Fig. 91.

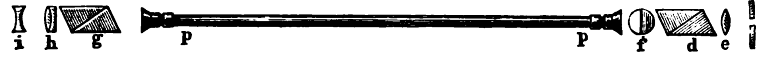


Fig. 92.

sierende Prisma *g*, und alsdann in das in Fig. 92 durch die Linsen *i* und *h* angedeutete Galiläi'sche Fernrohr *K*, vor welchem sich das Auge des Beobachters befindet.

Der charakteristische Teil des Apparates ist die Quarz- oder Glimmerplatte, deren Dicke so gewählt wird, dafs die durch dieselbe hindurchgehenden Strahlen des Natriumlichtes einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge erleiden.

Ist der Polarisator so gestellt, dafs die Polarisationsebene der polarisierten Strahlen der Axe des Quarzes parallel

ist, so sind bei jeder Stellung des Analysators die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell und gleich dunkel. Wird aber der Polarisator um einen Winkel α gegen jene Axe geneigt, so erleidet die Polarisationsebene der durch die Quarzplatte gehenden Strahlen eine gleich grofse Ablenkung α', aber nach der entgegengesetzten Seite (Landolt, Drehungsvermögen, S. 115, 1879).

Diese entgegengesetzte Ablenkung äufsert sich in der Weise, dafs das kreisrunde Gesichtsfeld in zwei Hälften geteilt erscheint (Fig. 93), welche bei den meisten Stellungen des Nicols zu einander ungleich stark verdunkelt sind (Fig. 93, 1 und 2), aber bei der Drehung von 360° in Abständen von 180° zweimal eine gleichförmige mittlere Beschattung (Fig. 93, 3) annehmen.

Auf diese Punkte mittlerer gleichförmiger Beschattung kann man scharf einstellen; ihr Ort am Teilkreise bezeichnet

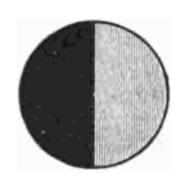
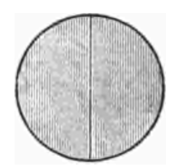




Fig. 93.

die Nullpunktstellung; aus der Verschiebung ihrer Lage durch eine eingeschaltete Flüssigkeit wird die Drehung berechnet.

Der Apparat (Fig. 91) ist so konstruiert, dafs das analysierende Prisma mit Fernrohr und Nonius fest verbunden, mittelst eines Armes gegen die feste Kreisteilung *c* verstellbar ist. Die Ablesung des Nonius erfolgt mit der Lupe *L*.

Wie erwähnt, mufs die Ebene des Polarisators einen Winkel mit der Axe der Quarzplatte bilden, damit die Erscheinungen der ungleichmäfsigen Beschattung beider Felder zum Vorschein kommen.

Dies wird erreicht mit Hilfe der Vorrichtung *JK*, durch welche der Polarisator gedreht werden kann.

Man stellt zunächst auf Parallelstellung so ein, dafs das Gesichtsfeld in beiden Hälften bei jeder Stellung des Analysators gleichmäfsig beschattet ist. Alsdann wird der Polarisator mit Hilfe von *JK* um einen Winkel α gedreht. Je kleiner dieser Winkel ist, um so gröfser ist die Empfindlichkeit des Apparates. α kann um so kleiner sein, je heller die angewandte Lichtquelle, und je klarer die zu prüfende Flüssig-

keit ist. Die richtige Einstellung des Polarisators wird gefunden, indem man demselben eine solche Stellung giebt, dafs der Wechsel der Beschattung bei einer möglichst kleinen Hin- und Herbewegung des Analysators am deutlichsten hervortritt.

Das Fernrohr wird bei Beginn der Beobachtungen durch Verschiebung des Okulars so eingestellt, dafs das Diaphragma mit der durch den Rand der Quarzplatte gegebenen Trennungslinie scharf erscheint.

Bei Einstellung auf den Nullpunkt wird zweckmäfsig die eingelegte Röhre mit Wasser gefüllt, um einen ähnlichen Grad der Lichtabschwächung zu erzielen, wie nacher bei der Beobachtung mit der aktiven Flüssigkeit. Sollte trotzdem bei etwaiger Färbung oder nicht völliger Klarheit der Flüssigkeit ein zu dunkles Gesichtsfeld entstehen, so kann man — allerdings auf Kosten der Empfindichkeit — die Helligkeit durch eine kleine Drehung des Polarisators vermehren.

Ist eine Substanz rechtsdrehend, so wird die Kreisscheibe bei ihrer Verschiebung nach rechts gegen den Nonius einen kleineren Winkel bilden als bei der Verschiebung nach links; für stark aktive Stoffe gelten die Ausführungen S. 203.

Es ist stets das Mittel aus einer gröfseren Anzahl von Beobachtungen zu nehmen, unter gleichmäfsiger Berücksichtigung beider um 180° verschiedener Nullpunkte.

Der Apparat ist nur für Natriumlicht zu benutzen, da die Dicke der Krystallplatten dementsprechend gewählt ist ($= \frac{1}{2} \lambda$).

4. Der Halbschattenapparat nach Lippich.

Es gelten für diese vielfach benutzten Apparate im wesentlichen die Ausführungen für den Apparat von Laurent.

Der besondere Unterschied in der Konstruktion besteht nur darin, dafs die Quarzplatte jenes Apparates hier durch ein drittes Nicol'sches Prisma ersetzt wird, welches das halbe Gesichtsfeld bedeckt.

Durch Drehung des Polarisators mittelst Hebelarmes kann bewirkt werden, dafs die Polarisationsebenen des Polarisators und jenes kleineren mittleren Prismas einen Winkel miteinander bilden. Auch hier soll dieser Winkel möglichst klein sein (S. 208).

Der Vorteil des Apparates vor demjenigen von Laurent besteht darin, dafs derselbe für homogenes Licht von jeder Wellenlänge angewandt werden kann. Bei den Apparaten

von feinerer Konstruktion sind die Mefsvorrichtungen derart. dafs man noch 0,001° bis 0,002° ablesen kann. Über Beobachtungen mit diesem Apparat vgl. u. a. Sonnenthal, Zeitschr. physik. Chem. 9, S. 660, ibid. Rimbach, S. 700, 1892.

Über den technisch wichtigen Apparat für Zuckeruntersuchungen von Soleil-Ventzke vgl. Landolt, Drehungsvermögen, S. 149, 1879.

Tabellen des Drehungsvermögens, Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tab., S. 224 u. f., 1883.

Die Bedeutung des Drehungsvermögens für die Stereochemie siehe Meyerhoffer, Stereochemie, Leipzig 1892 und Hantzsch, Grundriss der Stereochemie, Breslau 1893, die sonstige Verwertung für wissenschaftliche und technische Zwecke, insbesondere für Konzentrationsbestimmungen von Lösungen vgl. Landolt, Optisches Drehungsvermögen 1879, und Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 191, 1888; von weiterer neueren Litteratur siehe Hartmann, Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 221, 1888; Přibram, Sitzungsber. Wien. Akad. (97) IIb, Juni 1888, und Ber. d. d. chem. Ges. 22, S. 6, 1889; Long, Sill. Ann. Journ. 36, S. 351, 1888, und 38, S. 264, 1889; Sorokin, Journ. russ. Ges., S. 417, 1888; Refer. Zeitschr. physik. Chem. 4, S. 482, 1889; Kanonnikow, Journ. russ. Ges., S. 571, und 686, 1888, und S. 369, 1890; Refer. Zeitschr. physik. Chem. 4, S. 482, 1889, und 6, S. 88, 1890; Sonnenthal, Zeitschr. physik. Chem. 9, S. 660; Rimbach, ibid. 9, S. 700, 1882.

Über elektromagnetische Rotation vgl. Perkin, Ber. d. d. chem. Ges. 15, S. 1363, 1882; Journ. Chem. Soc. 45, S. 422, 1884; 52, S. 362, 1887; 53, S. 561, 1888; 55, S. 680, 1889; Journ. prakt. Chemie N. F. 32, S. 523, 1885; Chem. News 59, S. 247, und 60, S. 253, 1889; 62, S. 255, 1890; 64, 269, 1891; Jahn, Sitzungsber. Berl. Akad. S. 237, 1891, und Wied. Ann. 43, 280, 1891; Wachsmuth, Wied. Ann. 44, S. 377, 1891 und Schönrock, Zeitschr. physik. Chem. 11, S. 753, 1893.

XX. Allgemeine Mefsvorrichtungen.

I. Der Nonius (Kreisnonius).

Der Kreisbogen A (Fig. 94) ist unbeweglich, der Kreisbogen B, der eigentliche Nonius, um den gemeinsamen Mittelpunkt C drehbar. A ist in ganze und halbe Grade geteilt,

der Nonius *B* dagegen ist so geteilt, dafs 30 Teilstriche desselben 29 halben Graden der Teilung des Hauptkreises entsprechen, demnach jeder Teilstrich des Nonius um eine Bogenminute kleiner ist, als ein Teil der Kreisskala.

Stellt man den Nonius so ein, dafs sein Nullpunkt mit demjenigen der Kreisskala zusammenfällt, so sind die nächsten Teilstriche um 1′, die zweitfolgenden, die drittfolgenden etc. Teilstriche um 2′, 3′ etc. voneinander entfernt.

Wird nun eine bestimmte Drehung des Nonius ausgeführt, und soll deren Gröfse festgestellt werden, so liest man zu-

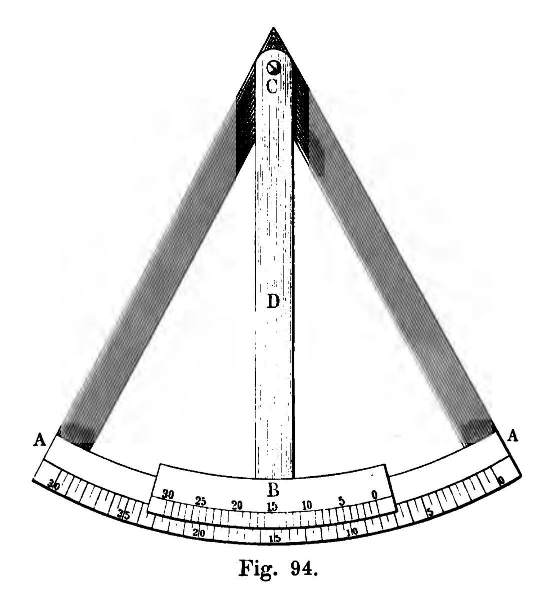


Fig. 94.

nächst am Hauptkreise diejenige Anzahl ganzer und halber Grade ab, um welche der Index 0 des Nonius gedreht wurde. Da aber jener Index nur ausnahmsweise nach der Drehung mit einem Teilstriche der Kreisskala koinzidieren wird, so sind jener am Kreise abgelesenen Anzahl Grade und halber Grade meist noch eine bestimmte Anzahl Minuten hinzuzuaddieren, deren Zahl sich ergiebt, wenn man diejenigen beiden Teilstriche von Teilkreis und Nonius aufsucht, welche gerade zusammenfallen. Die gesuchte Minutenzahl ist dann gleich der Anzahl von Noniusteilstrichen, welche man von jenen beiden Teilstrichen ab zählt bis zum Nullpunkt des Nonius.

Die Ablesungen des Nonius erfolgen meist mit Lupe, welche aber so zu stellen ist, dafs die beobachteten zusammenfallenden Teilstriche stets in der Mitte des Gesichtsfeldes liegen. Die Beleuchtung des Gesichtsfeldes erfolgt, wenn erforderlich, durch Licht, welches von einem kleinen Spiegel reflektiert wird; auch ein passend gerichteter kleiner Schirm aus weifsem Papier genügt zuweilen für diesen Zweck.

Häufig sind die Apparate mit Noniusvorrichtung so eingerichtet, dafs der Nonius feststehend, und die Kreisteilung drehbar ist.

2. Das Kathetometer.

Das Kathetometer wird benutzt, um den vertikalen Abstand zweier Punkte zu messen.

Die Säule M (Fig. 95) ist in dem auf drei Schrauben m_1 m_2 m_3 ruhenden Fufse D um ihre Axe drehbar.

An der Säule befinden sich die mit dem Fernrohr B verbundenen Schlittenvorrichtungen F und F', welche durch eine über die Rolle T laufende Schnur mit einem Gegengewicht Q verbunden sind.

Der Schlitten F' kann durch die Schraube K in jeder Höhe festgeklemmt werden, während, nachdem dies geschehen ist, der Schlitten F mit Hilfe der Mikrometerschraube J beliebig gehoben oder gesenkt werden kann. Das Fernrohr B, welches eine Wasserwage L trägt, ist durch die Gabeln G und G' mit F verbunden, und läfst sich durch die Schraube o um den Stift a neigen.

In der Mitte der Säule M ist ein Silberstreifen eingelegt, welcher mit feiner Teilung versehen ist; ein Nonius, der in dem Ausschnitt bei F angebracht ist, ermöglicht es alsdann, den vertikalen Abstand zweier Fernrohreinstellungen mit grofser Genauigkeit festzustellen.

Notwendige Bedingungen für die Ausführung richtiger Messungen sind 1) die genaue Vertikalstellung der Drehungsaxe der Säule und 2) die genaue Horizontalstellung der Fernrohraxe.

Um die Vertikalstellung der Drehungsaxe zu erreichen, wird die Säule so gedreht, dass die Fernrohraxe der Verbindungslinie der Schrauben m_1 und m_2 nahezu parallel ist. Nachdem mit Hilfe dieser Schrauben die Wasserwage zum Einstehen gebracht wurde, wird die Säule um 180′ gedreht. Die Einstellung der Wage wird dann durch kombinierte Drehungen der Schraube o und der Fufsschraube m_1 und m_2

herbeigeführt; doch mufs man sich überzeugen, dafs bei abermaliger Drehung um 180° die Einstellung der Wage erhalten bleibt. Ist dieses der Fall, so wird die Säule so gedreht, dafs die Fernrohraxe zur Verbindungslinie von m_1 und m_2 senkrecht steht, und es wird durch nunmehrige Drehung der Schraube m_3 die Einstellung der Wasserwage bewirkt. Man überzeugt sich, dafs dieselbe jetzt in allen Stellungen der Säule diese Einstellung bewahrt.

Um die Horizontalstellung der Fernrohraxe zu bewirken, wird das Fadenkreuz des Fernrohrs zunächst auf eine Marke eingestellt, sodann das Fernrohr aus seiner Lage entfernt, und in entgegengesetzter Richtung wieder eingesetzt. Wird die Säule alsdann um 180° gedreht, so mufs beim abermaligen Visieren nach der Marke dieselbe bei Horizontalstel-

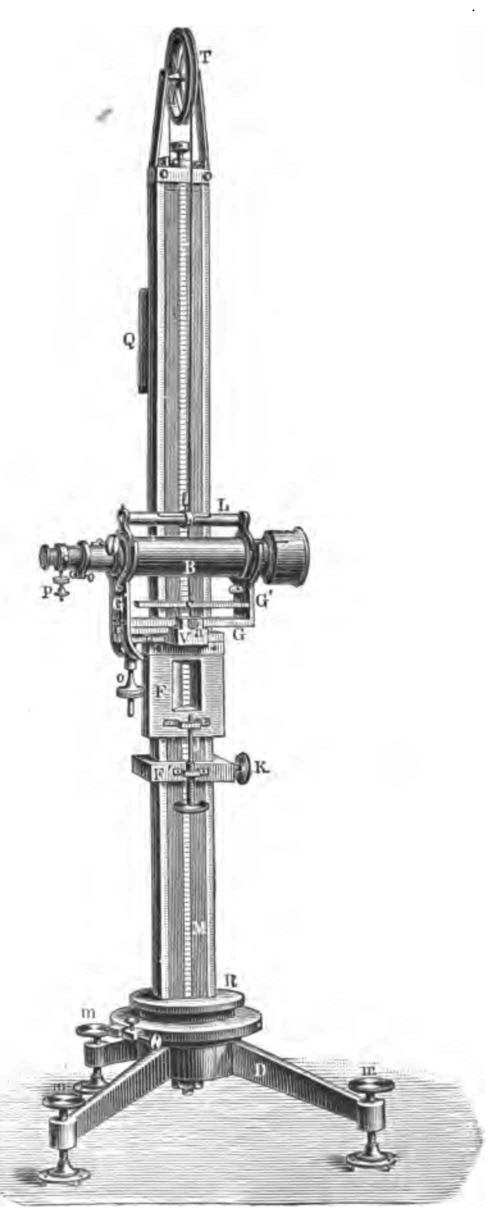


Fig. 95.

lung der Fernrohraxe mit dem Fadenkreuz zusammenfallen. Anderenfalls ist mit Hilfe der Schraube *o* die Stellung des Fernrohrs um den halben Abstand von Marke und Fadenkreuz zu korrigieren.

3. Das Thermometer.

Das Thermometer von Beckmann.

Ausser den gewöhnlichen Arten von Quecksilber-Thermometern ist für den Chemiker das von **Beckmann** angegebene Thermometer von Bedeutung, welches, da wo es sich nicht um Feststellung bestimmter Temperaturen, sondern nur um Bestimmung von Temperaturdifferenzen handelt (Gefrierpunkterniedrigung, Siedepunkterhöhung, thermochemische Messungen), vorteilhaft zur Anwendung gelangt.

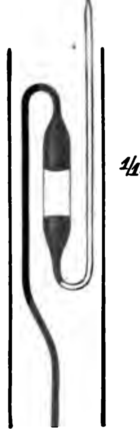
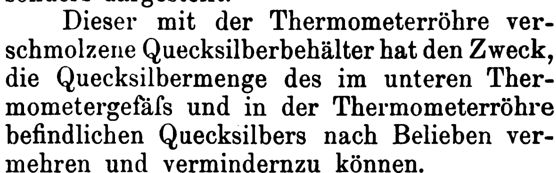


Fig. 96.

Das in 0,01 oder 0,02 Celsius Graden geteilte Thermometer, welches im übrigen mit willkürlicher Skala versehen ist, wurde Fig. 36 S. 76, abgebildet, und der charakteristische Teil desselben, das am oberen Ende befindliche Quecksilberreservoir in Fig. 96 besonders dargestellt.



Dieser mit der Thermometerröhre verschmolzene Quecksilberbehälter hat den Zweck, die Quecksilbermenge des im unteren Thermometergefäfs und in der Thermometerröhre befindlichen Quecksilbers nach Belieben vermehren und vermindernzu können.

Gesetzt, das Thermometer soll bei Messungen unterhalb einer bestimmten Temperatur in Gebrauch genommen werden, so erwärmt man das Thermometer annähernd auf die betreffende Temperatur, und überzeugt sich, ob der Quecksilberfaden für Ablesungen bei jener Temperatur zu lang oder zu kurz ist. Wenn ersteres der Fall sein sollte, wenn also, wie dies aus Fig. 96 ersichtlich ist, das Quecksilber die ganze Röhre und den oberen Teil des Quecksilberreservoirs erfüllt, so erwärmt man das Thermometer auf 1 bis 2° oberhalb der gewünschten Maximaltemperatur, und bewirkt dann durch einen oder mehrere leichte Stöfse des unteren Thermometergefäfses gegen das Innere der Handfläche, dafs das im oberen Teile des Quecksilberbehälters befindliche überschüssige Quecksilber sich vom Faden loslöst.

Ist andrerseits die Quecksilbermenge im unteren Thermo-

metergefäfs für Messungen bei einer bestimmten Temperatur zu gering, so wird nach Umkehrung des Thermometers mit dessen oberem Ende ein Stofs gegen die Handfläche ausgeführt, und hierdurch in den oberen Teil des Quecksilberreservoirs eine nach Bedarf gröfsere oder geringere Menge Quecksilber übergeführt, welche sich — nach dem Erwärmen des Thermometers bis zur Vereinigung dieses Quecksilbers mit dem Röhreninhalt — bei nachherigem Abkühlen mit in die Röhre zurückzieht.

Diese u. a. vom Glastechniker F. O. R. Götze in Leipzig angefertigten Thermometer werden in neuerer Zeit in solchen Abmessungen hergestellt, dafs dasselbe Thermometer gleichzeitig zu Gefrierpunkts- und Siedepunktsbestimmungen benutzt werden kann.

Es ist jedoch zu beachten, dafs bei solchen Thermometern wegen der Abtrennung des Quecksilbers für höhere Temperaturen die Grade ein wenig verkleinert werden. Hierdurch wird beispielsweise die Siedepunktserhöhung verringert. Da der Fehler mehr als ein Prozent betragen kann, so ist für sehr genaue Bestimmungen von der Benutzung solcher für weitere Temperaturintervalle kalibrierter Thermometer abzuraten, falls nicht die Korrektionen für die Gradwerte bei den verschiedenen Temperaturen bekannt sind.

Über Quecksilberthermometer für Messungen von Temperaturen bis 550° siehe Recklinghausen, Ber. d. d. chem. Ges. 26, S. 1514, 1893; siehe ferner: Die physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen von C. Barus, Leipzig, 1892.

Ein einfaches Luftthermometer: Lothar Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 26, S. 1050, 1893.

Thermometerprüfung und Temperaturkorrektionen.

Bei der Prüfung und Korrektion der Thermometerangaben handelt es sich a) um die Feststellung und Korrektion des Eis- oder Nullpunktes, b) des Siedepunktes, c) die Gradwertkorrektion, d) die Korrektion für den herausragenden Quecksilberfaden, e) die Korrektion bez. des Kaliberfehlers.

Bestimmung des Nullpunktes. Das Thermometer wird nach längerem Verweilen in einem Raume, dessen Temperatur nicht viel über 0° beträgt, möglichst vollständig in reinen schmelzenden Schnee verpackt, oder in fein zerstofsenes, mit destilliertem Wasser angefeuchtetes reines Eis eingetaucht. Für den

Abfluſs des Schmelzwassers wird Sorge getragen; auch erfolgt die Bestimmung möglichst bei niedrigen Zimmertemperaturen.

Nach einstündigem Verweilen im Eise wird die Temperatur abgelesen. Der so abgelesene Eispunkt sei mit E_0 bezeichnet.

Wird das Thermometer auf eine höhere Temperatur erwärmt, so erfolgt wegen der Ausdehnung des Glases eine Erweiterung des Quecksilbergefäſses, welche bei nachheriger Abkühlung nicht sogleich, sondern oft erst nach Wochen und Monaten vollständig verschwindet. Die Folge dieser Erweiterung des Gefäſses ist ein tieferer Stand des Quecksilbers, eine Depression des Nullpunktes, deren Gröſse von der Glassorte und der Gröſse und Dauer der vorangegangenen Erwärmung abhängt. Nach längerer Erhitzung auf 100° beträgt die Depression bei den gewöhnlichen Glassorten bis 1°, bei Jenaer Normalglas im Mittel nur 0,056° (Böttcher, Zeitschr. f. Instrumentenkunde, S. 409, 1888).

Wegen dieser Nullpunktsdepression ist es vorteilhaft, Thermometer, welche bei Temperaturen von annähernd 0° gebraucht werden sollen, bei möglichst niederen Zimmertemperaturen zu belassen, und längere Zeit vor dem Gebrauch mit Eis zu umgeben. Sollen die Thermometer bei höheren Temperaturen benutzt werden, so empfiehlt es sich, den Nullpunkt E_{100} zu bestimmen, d. i. der Nullpunkt, welcher sich für das Thermometer nach längerem Verweilen im Eise ergiebt, wenn dasselbe unmittelbar vorher $1/2$ Stunde auf 100° erwärmt wurde. Dieser Nullpunkt wird auch der Graduirung des Thermometers zu Grunde gelegt. Bei Benutzung der Thermometer für noch höhere Temperaturen wird in entsprechender Weise der Nullpunkt für eine höhere Temperatur beisp. E_{200} oder E_{250} bestimmt. Hier kann die Nullpunktsverschiebung sehr erheblich sein. Kennt man E_0 und E_{100}, so ist, wenn t eine beliebige Temperatur zwischen 0 und 100° ist, annähernd:

$$E_t = E_{100} + \frac{E_0 - E_{100}}{100}(100 - t).$$ [1])

Für Thermometer aus Jenaer Normalglas gilt annähernd die Gleichung $E_t = E_{100} + 0{,}00056\ (100 - t)$.

Diese Nullpunktskorrektion E_t ist bei Temperaturbestimmungen stets von dem abgelesenen Thermometerstand t zu subtrahieren. [2])

Bestimmung des Siedepunktes. Es wird zweckmäſsig der

---

[1]) Landolt, Zeitschr. physik. Chem. 4, S. 351, 1889.
[2]) Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S. 82, 1892.

(Fig. 97) abgebildete Apparat benutzt. Das Thermometer *B* ist so in dem oben doppelwandigen Metallgefäfs *A C* befestigt. dafs der Quecksilberfaden nach Herstellung der Siedetemperatur nur eben aus der Stopfenumhüllung herausragt, und das Quecksilbergefäfs sich wenigstens 2 cm über der Oberfläche des siedenden Wassers befindet. Die Dämpfe entweichen bei *r*, bei *r'* ist ein kleines Wassermanometer angebracht, um annähernd den Überdruck *p* zu messen, welcher gegenüber dem äufseren Atmosphärendruck im Gefäfse herrscht, falls der Ausgang für die Dämpfe nicht genügend weit ist. Die Ablesung der Temperatur erfolgt erst nach hinreichender Zeit der Erwärmung. Es wird gleichzeitig der Barometerstand abgelesen, und nach Reduktion desselben auf 0° (S. 220) der (durch Division durch 13,5) auf Quecksilberdruck reduzierte kleine Überdruck *p* im Röhrchen *r'* hinzuaddiert. Ist der so korrigierte Barometerstand = *b* in Millimetern, so ist die Siedetemperatur *t* des Wassers (zwischen 715—770 mm bis auf 0,01°) gegeben durch die Formel:

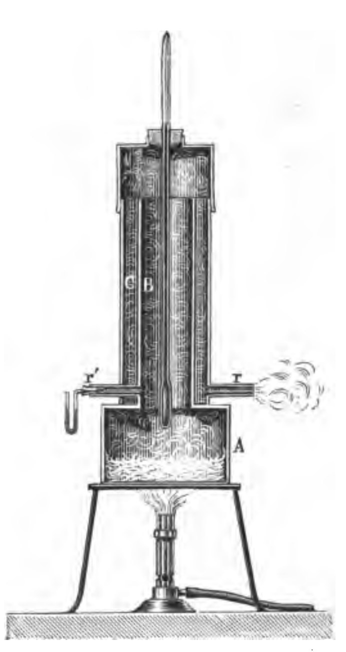


Fig. 97.

$$t = 100^0 + 0{,}0375^0\ (b - 760).$$

Siehe auch die Tabellen von Landolt-Börnstein, S. 40 u. f. 1883.

Die Gradwertkorrektion. Ist *S* der auf 760 mm reduzierte Siedepunkt, und ist E_{100} der Eispunkt, nach vorheriger Erwärmung auf 100°, so ist der Gradwert des Thermometers:

$$G = \frac{100}{S - E_{100}}$$

und die für Temperatur *t* die Gradwertkorrektion, welche dem abgelesenen Thermometerstand hinzuzuaddieren ist, $g = (G - 1)\,t$.

Die Korrektion für den herausragenden Quecksilberfaden. Diese Korrektion erfolgt am besten nach der von Landolt[1]) gegebenen Formel:

$$f = 0{,}000\,131\,(n - 10)\,t.$$

Hier bezeichnet n die Länge des herausragenden Fadens in Graden, t ist die abgelesene Temperatur. Die Korrektion f ist derselben hinzuzuaddieren.

Für Normalthermometer aus Jenaer Glas (von 0—100° in 0,1° geteilt) und Thermometer aus Jenaer Glas (0—360°) kann die Korrektion für den herausragenden Faden aus den von Rimbach berechneten Tabellen (S. 232) ersehen werden. Man sucht die Korrektion jedoch, wo dies irgend möglich ist, zu vermeiden.

Vgl. auch Guillaume Compt. rend. 112, S. 87, 1891 und Mahlke, Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 13, S. 58, 1893.

Die Kalibrierung des Thermometers und die Korrektion bez. des Kaliberfehlers. Die Fehler, welche aus etwaigem ungleichmäfsigen Querschnitt der Röhre entspringen, werden namentlich bei hohen Temperaturen oft sehr erheblich; es ist daher bei genaueren Temperaturmessungen die Kalibrierung des Thermometers nicht zu unterlassen.

Zu diesem Zwecke mufs von der Hauptmenge des Quecksilbers ein Quecksilberfaden losgelöst werden, und zwar von einer solchen Länge a in Gradteilen gemessen, dafs $n = 100/a$ eine annähernd ganze Zahl ist. Handelt es sich um Thermometer, welche für höhere Temperaturen benutzt werden, so genügt es meist, wenn $a = 50$ Skalenteile beträgt; im allgemeinen aber empfiehlt es sich, einen Faden von der Länge $a = 20$ oder $= 10$ Skalenteile loszulösen.

Diese Loslösung gelingt zuweilen schon, wenn man nach Umkehrung des Thermometers einen leichten Stofs gegen das obere Ende ausführt. Sind aber die auf diese Weise erzielten Fäden zu lang oder zu kurz, so wird das Ziel erreicht, wenn man die Thermometerkugel in Eiswasser taucht, und den Stofs dann ausführt, wenn das aus der Kugel herausragende Fadenende die gewünschte Länge hat. Gewöhnlich reifst der Faden an der Stelle, wo derselbe aus der Kugel austritt.[2])

Soll ein bestimmtes Intervall, beispielsweise von 0 bis 100, kalibriert werden, so sind die Anzahl Skalenteile zu bestimmen, welche der Fadenlänge in den verschiedenen Intervallen 0 bis a,

[1]) Landolt, Zeitschr. physik. Chem. 4, S. 353, 1889.

[2]) Ein weiteres Verfahren, um einen Faden von gewünschter Länge loszulösen, siehe Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S. 84, 1892.

a bis $2a \ldots (n-1)a$ bis 100 entsprechen. Der Faden wird demgemäfs um die Länge a von einem Intervall zum andern verschoben, und es werden bei der Ablesung parallaktische Fehler vermieden, wenn man das Thermometer auf eine Spiegelplatte legt und das Auge so hält, dafs das Bild desselben mit dem abgelesenen Skalenstrich zusammenfällt. Noch genauer werden die Messungen, wenn man ein Mikroskop mit Fadenkreuz zur Verfügung hat, welches sich mit Hilfe einer Mikrometerschraube an einer Schlittenvorrichtung parallel dem Thermometer verschieben läfst.

Gesetzt, der Nullpunkt des Thermometers liege bei E, der Siedepunkt bei $100 + s$ Skalenteilen, und der Faden nehme in den einzelnen Intervallen die folgende Anzahl Skalenstriche ein:

Intervalle	Skalenteile
$0 - a$	$a + \delta_1$
$a - 2a$	$a + \delta_2$
:	:
$(n-1)a - 100$	$a + \delta_n$ etc.

dann ist [1], wenn:

$$\frac{E - s + \delta_1 + \delta_2 + \ldots \delta_n}{n} = \Delta$$

gesetzt wird, die Korrektionstabelle des Thermometers bez. des Kalibrierungsfehlers (abgesehen von der Nullpunktskorrektion):

für den Skalenstrich	Korrektion
a	$\Delta - \delta_1$
$2a$	$2\Delta - (\delta_1 + \delta_2)$
:	
ma	$m\Delta - (\delta_1 + \delta_2 + \ldots \delta_m)$.

Diese Korrektionswerte sind den betreffenden Skalenteilen hinzuzuaddieren oder von denselben zu subtrahieren, je nachdem ihr Wert positiv oder negativ ist. Die Ergebnisse werden alsdann graphisch dargestellt, und aus der Kurve die Korrektion für jeden einzelnen Grad abgeleitet. [2]

Allgemeines.

Wenn man bei Temperaturbestimmungen die Summe aller bis jetzt besprochenen Korrektionen berücksichtigt (Nullpunkt,

---

[1] Den Beweis siehe Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S 86, 1892.

[2] Siehe auch das Verfahren der Kalibrierung von Neumann-Thiesen, Carl's Repert. Exp. Phys. 15, S. 285.

Gradwert, Kaliberfehler, herausragender Faden), so ist ein Vergleich mit einem Luftthermometer entbehrlich, und die Genauigkeit der Temperaturbestimmung läſst sich selbst bei Benutzung wenig kostspieliger Thermometer leicht um das mehr als Zehnfache steigern.

Steht ein gutes Normalthermometer zur Verfügung, so läſst sich die Korrektionstabelle durch Vergleichung beider Thermometer sehr bequem entwerfen. Eine Kalibrierung wird dann überflüssig.

Beide Thermometer werden mit ihren Quecksilberkugeln dicht neben einander befestigt, und in einem Thermostaten auf verschiedene Temperaturen erwärmt. Noch einwandsfreier ist die gleichzeitige Erhitzung beider Thermometer in den Dämpfen siedender Flüssigkeiten, wobei der Übergang von einer Temperatur zur anderen leicht durch die Anwendung guter Druckregulatoren (S. 88) bewirkt werden kann.

Zu sehr genauen Temperaturablesungen benutzt man ein in vertikaler Richtung an einem Schlitten verschiebbares Mikroskop, welches mit Fadenkreuz oder Okularmikrometer versehen ist. Die Ablesung erfolgt nie ohne vorherige Erschütterung (Anklopfen) des Thermometers; auch ist zu berücksichtigen, daſs der Stand des Quecksilbers häufig kleine Abweichungen zeigt, je nachdem man von höherer zu niederer, oder von niederer zu höherer Temperatur übergeht.

4. Das Barometer.

Ein gutes Barometer (Quecksilberbarometer) soll luftfrei sein, auch keinen Wasserdampf einschlieſsen.

Die Ablesung der Quecksilberkuppe erfolgt mit bloſsem Auge, unter Vermeidung parallaktischer Fehler, oder mit Hilfe des Kathetometers.

Die wesentlichste Korrektion ist die Reduktion des Barometerstandes auf 0°. Ist b die abgelesene Quecksilberhöhe, t die Temperatur des Quecksilbers und 0,000 181 der kubische Ausdehnungskoeffizient desselben, so ist der auf 0° reduzierte Barometerstand $b_0 = b - 0{,}000\,181\, b\, t$.

Soll auch die Ausdehnung des Maſsstabes berücksichtigt werden, so wird, da der Ausdehnungskoeffizient des Messings = 0,000 019, des Glases = 0,000 008 gesetzt werden kann, der auf 0° reduzierte Barometerstand berechnet:

für eine Messingskala nach der Formel $b_0 = b - 0{,}000\,162\, b\, t$,
" " Glasskala " " " $b_0 = b - 0{,}000\,173\, b\, t$

(vgl. die Tabellen von Landolt-Börnstein, S. 26 u. f., 1883).

Ist der Durchmesser des Barometerrohres geringer als etwa 20 mm, so ist noch die Kapillardepression zu berücksichtigen. In Landolt-Börnstein's Tabellen S. 21, 1883, sind jene Korrektionswerte für die verschiedenen Röhrendurchmesser und Meniscushöhen zusammengestellt. Dem an der Quecksilberkuppe abgelesenen Barometerstand sind jene Werte hinzuzufügen.

Die Reduktion des Barometerstandes auf 45° geographische Breite kommt im allgemeinen für chemische Zwecke nicht in Betracht (vgl. Kohlrausch, Prakt. Phys. VII, S. 74, 1892).

XXI. Tabellen.

Tabelle der Atomgewichte

nach Ostwald und Clarke, bezogen auf Sauerstoff 0 = 16.

		Ostw.	Clk.			Ostw.	Clk.
Aluminium .	Al	27,1	27	Nickel	Ni	59 (?)	58,7
Antimon . . .	Sb	120,3	120	Niobium . . .	Nb	94,2	94
Arsen	As	75,0	75	Osmium . . .	Os	192	191,7
Baryum . . .	Ba	137,0	137	Palladium . .	Pd	106	106,6
Beryllium . .	Be	9,10	9	Phosphor . . .	P	31,03	31
Blei	Pb	206,91	206,95	Platin	Pt	194,8	195
Bor	B	11,01	11	Quecksilber .	Hg	200,4	200
Brom	Br	79,963	79,95	Rhodium . . .	Rh	103	103,5
Cäsium	Cs	132,9	132,9	Rubidium . .	Rb	85,4	85,5
Cadmium . .	Cd	112,1	112	Ruthenium .	Ru	103,8	101,6
Calcium . . .	Ca	40,0	40	Samarium . .	Sa	150	150
Cerium . . .	Ce	140,2	140,2	Scandium . .	Sc	44,1	44
Chlor	Cl	35,453	35,45	Schwefel . . .	S	32,06	32,06
Chrom	Cr	52,2	52,1	Selen	Se	79,1	79
Didym	Pr	143,6	—	Silber	Ag	107,938	107,92
	Nd	140,8	—	Silicium . . .	Si	28,4	28,4
Eisen	Fe	56,0	56	Stickstoff . . .	N	14,041	14,03
Erbium	Er	166	166,3	Strontium . .	Sr	87,5	87,6
Fluor	Fl	19,00	19	Tantal	Ta	183	182,6
Gallium . . .	Ga	69,9	69	Tellur	Te	125	125
Germanium .	Ge	72,3	72,3	Thallium . . .	Tl	204,1	204,18
Gold	Au	197,2	197,3	Thorium . . .	Th	232,4	232,6
Indium	In	113,7	113,7	Thulium . . .	Tu	171	—
Iridium	Ir	193,2	193,1	Titan	Ti	48,1	48
Jod	J	126,86	126,85	Uran	U	239,4	239,6
Kalium	K	39,14	39,11	Vanadin . . .	Vd	51,2	51,4
Kobalt	Co	59 (?)	59	Wassserstoff .	H	1,007	1,007
Kohlenstoff .	C	12,00	12			(1,008)	
Kupfer	Cu	63,3 [1]	63,4	Wismut . . .	Bi	208,0	208,9
Lanthan . .	La	138,5	138,2	Wolfram . . .	W	184,0	184
Lithium . . .	Li	7,03	7,02	Ytterbium . .	Yb	173,2	173
Magnesium . .	Mg	24,38	24,3	Yttrium . . .	Y	88,7	89,1
Mangan . . .	Mn	55,0	55	Zink	Zn	65,5	65,3
Molybdän . .	Mo	95,9	96	Zinn	Sn	118,1	119
Natrium . . .	Na	23,06	23,05	Zinkonium . .	Zr	90,7	90,6

[1]) Nach neueren zuverlässigen Bestimmungen ist das Atomgewicht des Bors = 10,94 (Rimbach), des Kupfers Cu = 63,6 (Richards), des Cadmiums 112,07 (Jones) und des Nickels = 58,5 (Schützenberger).

Tabelle von Obach, abgekürzt nach Ostwald
(elektrisches Leitvermögen).

$\frac{a}{1000 - a}$ für $a = 1$ bis $a = 999$.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	1.0000	010	020	030	040	050	060	071	081	091
01	101	111	122	132	142	152	163	173	183	194
02	204	215	225	235	246	256	267	278	288	299
03	309	320	331	341	352	363	373	384	395	406
04	417	428	438	449	460	471	482	493	504	515
05	526	537	549	560	571	582	593	605	616	627
06	638	650	661	672	684	695	707	718	730	741
07	753	764	776	788	799	811	823	834	846	858
08	870	881	893	905	917	929	941	953	965	977
09	989	*001	*013	*025	*038	*050	*062	*074	*087	*099
10	0.1111	124	136	148	161	173	186	198	211	223
11	236	249	261	274	287	299	312	325	338	351
12	364	377	390	403	416	429	442	455	468	481
13	494	508	521	534	547	561	574	588	601	614
14	628	641	655	669	682	696	710	723	737	751
15	765	779	793	806	820	834	848	862	877	891
16	905	919	933	947	962	976	990	*005	*019	*034
17	0.2048	063	077	092	107	121	136	151	166	180
18	195	210	225	240	255	270	285	300	315	331
19	346	361	376	392	407	422	438	453	469	484
20	500	516	531	547	563	579	595	610	626	642
21	658	674	690	707	723	739	755	771	788	804
22	821	837	854	870	887	903	920	937	953	970
23	987	*004	*021	*038	*055	*072	*089	*106	*123	*141
24	0.3158	175	193	210	228	245	263	280	298	316
25	333	351	369	387	405	423	441	459	477	495
26	514	532	550	569	587	605	624	643	661	680
27	699	717	736	755	774	793	812	831	850	870
28	889	908	928	947	967	986	*006	*025	*045	*065
29	0.4085	104	124	144	164	184	205	225	245	265
30	286	306	327	347	368	389	409	430	451	472
31	493	514	535	556	577	599	620	641	663	684
32	706	728	749	771	793	815	837	859	881	903
33	925	948	970	993	*015	*038	*060	*083	*106	*129
34	0.5152	175	198	221	244	267	291	314	337	361
35	385	408	432	456	480	504	528	552	576	601
36	625	650	674	699	723	748	773	798	823	848
37	873	898	924	949	974	*000	*026	*051	*077	*103
38	0.6129	155	181	208	234	260	287	313	340	367
39	393	420	447	475	502	529	556	584	611	639
40	667	695	722	750	779	807	835	863	892	921
41	949	978	*007	*036	*065	*094	*123	*153	*182	*212
42	0.7241	271	301	331	361	391	422	452	483	513
43	544	575	606	637	668	699	731	762	794	825
44	857	889	921	953	986	*018	*051	*083	*116	*149
45	0.8182	215	248	282	315	349	382	416	450	484
46	519	553	587	622	657	692	727	762	797	832

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
47	868	904	939	975	*011	*048	*084	*121	*157	*194
48	0.9231	268	305	342	380	418	455	493	531	570
49	608	646	685	724	763	802	841	881	920	960
50	1.000	004	008	012	016	020	024	028	033	037
51	041	045	049	053	058	062	066	070	075	079
52	083	088	092	096	101	105	110	114	119	123
53	128	132	137	141	146	151	155	160	165	169
54	174	179	183	188	193	198	203	208	212	217
55	222	227	232	237	242	247	252	257	262	268
56	273	278	283	288	294	299	304	309	315	320
57	326	331	336	342	347	353	358	364	370	375
58	381	387	392	398	404	410	415	421	427	433
59	439	445	451	457	463	469	475	481	488	494
60	500	506	513	519	525	532	538	545	551	558
61	564	571	577	584	591	597	604	611	618	625
62	632	639	646	653	660	667	674	681	688	695
63	703	710	717	725	732	740	747	755	762	770
64	778	786	793	801	809	817	825	833	841	849
65	857	865	874	882	890	899	907	915	924	933
66	941	950	959	967	976	985	994	*003	*012	*021
67	2.030	040	049	058	067	077	086	096	106	115
68	125	135	145	155	165	175	185	195	205	215
69	226	236	247	257	268	279	289	300	311	322
70	333	344	356	367	378	390	401	413	425	436
71	448	460	472	484	497	509	521	534	546	559
72	571	584	597	610	623	636	650	663	676	690
73	704	717	731	745	759	774	788	802	817	831
74	846	861	876	891	906	922	937	953	968	984
75	3.000	016	032	049	065	082	098	115	132	149
76	167	184	202	219	237	255	274	292	310	329
77	348	367	386	405	425	444	464	484	505	525
78	545	566	587	608	630	651	673	695	717	739
79	762	785	808	831	854	878	902	926	950	975
80	4.000	025	051	076	102	128	155	181	208	236
81	263	291	319	348	376	405	435	465	495	525
82	556	587	618	650	682	714	747	780	814	848
83	882	917	952	988	*024	*061	*098	*135	*173	*211
84	5.250	289	329	369	410	452	494	536	579	623
85	667	711	757	803	849	897	944	993	*042	*092
86	6.143	194	246	299	353	407	463	519	576	634
87	692	752	813	874	937	*000	*065	*130	*197	*264
88	7.333	403	475	547	621	696	772	850	929	*009
89	8.091	174	259	346	434	524	615	709	804	901
90	9.000	101	204	309	417	526	638	753	870	989
91	10.11	10.33	10.36	10.49	10.63	10.77	10.90	11.05	11.20	11.35
92	11.50	11.66	11.82	11.99	12.16	12.33	12.51	12.70	12.89	13.08
93	13.29	13.49	13.71	13.93	14.15	14.38	14.63	14.87	15.13	15.39
94	15.67	15.95	16.24	16.54	16.86	17.18	17.52	17.87	18.23	18.61
95	19.00	19.41	19.83	20.28	20.74	21.22	21.73	22.26	22.81	23.39
96	24.00	24.64	25.32	26.03	26.78	27.57	28.41	29.30	30.25	31.26
97	32.33	33.48	34.71	36.04	37.46	39.00	40.67	42.48	44.45	46.62
98	49.00	51.6	54.6	57.8	61.5	65.7	70.4	75.9	82.3	89.9
99	99.0	110	124	142	166	199	249	332	499	999

Tabelle zur Berechnung der Brechungsindices für Natriumlicht nach Pulfrich.

Grad	Min.	Brechungsindex	*d*	Grad	Min.	Brechungsindex	*d*	Grad	Min.	Brechungsindex	*d*
0	0	1,61 511	0,1	8	0	1,60 910	2,5	16	0	1,59 141	4,8
	10	510	0,1		10	885	2,5		10	093	4,9
	20	509	0,1		20	860	2,6		20	044	4,9
	30	508	0,2		30	834	2,7		30	1,58 995	5,0
	40	506	0,2		40	807	2,7		40	945	5,1
	50	504	0,3		50	780	2,8		50	894	5,1
1	0	1,61 501	0,3	9	0	1,60 752	2,8	17	0	1,58 843	5,2
	10	498	0,4		10	724	2,9		10	791	5,2
	20	494	0,5		20	695	2,9		20	739	5,2
	30	489	0,5		30	666	3,0		30	687	5.3
	40	484	0,5		40	636	3,0		40	634	5,3
	50	479	0,6		50	606	3,1		50	581	5,4
2	0	1,61 473	0,6	10	0	1,60 575	3,2	18	0	1,58 527	5,4
	10	467	0,7		10	543	3,2		10	473	54
	20	460	0,8		20	511	3,2		20	419	5,5
	30	452	0,8		30	479	3,3		30	364	5,5
	40	444	0,9		40	446	3,3		40	309	5,6
	50	435	0,9		50	413	3,4		50	253	5,7
3	0	1,61 426	1,0	11	0	1,60 379	3,4	19	0	1,58 196	5,7
	10	416	1,0		10	345	3,4		10	139	5,7
	20	406	1,1		20	311	3,5		20	082	5,8
	30	395	1,1		30	276	3,6		30	024	5,8
	40	384	1,2		40	240	3,6		40	1,57 966	5,9
	50	372	1,2		50	204	3,7		50	907	5,9
4	0	1,61 360	1,3	12	0	1,60 167	3,7	20	0	1,57 848	6,0
	10	347	1,4		10	130	3,7		10	788	6,0
	20	333	1,4		20	093	3,8		20	728	6,0
	30	319	1,4		30	055	3,9		30	668	6,1
	40	305	1,5		40	016	3,9		40	607	6,1
	50	290	1,5		50	1,59 977	4,0		50	546	6,1
5	0	1,61 275	1,5	13	0	1,59 937	4,0	21	0	1,57 485	6,2
	10	260	1,6		10	897	4,1		10	423	6,2
	20	244	1,7		20	856	4,1		20	361	6,3
	30	227	1,8		30	815	4,2		30	298	6,4
	40	209	1,8		40	773	4,2		40	234	6,4
	50	191	1,9		50	731	4,2		50	170	6,4
6	0	1,61 172	1,9	14	0	1,59 689	4,3	22	0	1,57 106	6,4
	10	153	1,9		10	646	4,3		10	042	6.5
	20	134	2,0		20	603	4,4		20	1 56 977	6,5
	30	114	2,1		30	559	4,5		30	912	6,6
	40	093	2,1		40	514	4,5		40	846	6,6
	50	072	2,2		50	469	4,6		50	780	6,7
7	0	1,61 050	2,2	15	0	1,59 423	4,6	23	0	1,56 713	6,7
	10	028	2,3		10	377	4,6		10	646	6,7
	20	005	2,3		20	331	4.7		20	579	6,8
	30	1,60 982	2,3		30	284	4,7		30	511	6,8
	40	959	2,4		40	237	4,8		40	443	6,8
	50	935	2,5		50	189	4,8		50	375	6,9
8	0	1,60 910		16	0	1,59 141		24	0	1,56 306	

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
47	868	904	939	975	*011	*048	*084	*121	*157	*194
48	0.9231	268	305	342	380	418	455	493	531	570
49	608	646	685	724	763	802	841	881	920	960
50	1.000	004	008	012	016	020	024	028	033	037
51	041	045	049	053	058	062	066	070	075	079
52	083	088	092	096	101	105	110	114	119	123
53	128	132	137	141	146	151	155	160	165	169
54	174	179	183	188	193	198	203	208	212	217
55	222	227	232	237	242	247	252	257	262	268
56	273	278	283	288	294	299	304	309	315	320
57	326	331	336	342	347	353	358	364	370	375
58	381	387	392	398	404	410	415	421	427	433
59	439	445	451	457	463	469	475	481	488	494
60	500	506	513	519	525	532	538	545	551	558
61	564	571	577	584	591	597	604	611	618	625
62	632	639	646	653	660	667	674	681	688	695
63	703	710	717	725	732	740	747	755	762	770
64	778	786	793	801	809	817	825	833	841	849
65	857	865	874	882	890	899	907	915	924	933
66	941	950	959	967	976	985	994	*003	*012	*021
67	2.030	040	049	058	067	077	086	096	106	115
68	125	135	145	155	165	175	185	195	205	215
69	226	236	247	257	268	279	289	300	311	322
70	333	344	356	367	378	390	401	413	425	436
71	448	460	472	484	497	509	521	534	546	559
72	571	584	597	610	623	636	650	663	676	690
73	704	717	731	745	759	774	788	802	817	831
74	846	861	876	891	906	922	937	953	968	984
75	3.000	016	032	049	065	082	098	115	132	149
76	167	184	202	219	237	255	274	292	310	329
77	348	367	386	405	425	444	464	484	505	525
78	545	566	587	608	630	651	673	695	717	739
79	762	785	808	831	854	878	902	926	950	975
80	4.000	025	051	076	102	128	155	181	208	236
81	263	291	319	348	376	405	435	465	495	525
82	556	587	618	650	682	714	747	780	814	848
83	882	917	952	988	*024	*061	*098	*135	*173	*211
84	5.250	289	329	369	410	452	494	536	579	623
85	667	711	757	803	849	897	944	993	*042	*092
86	6.143	194	246	299	353	407	463	519	576	634
87	692	752	813	874	937	*000	*065	*130	*197	*264
88	7.333	403	475	547	621	696	772	850	929	*009
89	8.091	174	259	346	434	524	615	709	804	901
90	9.000	101	204	309	417	526	638	753	870	989
91	10.11	10.33	10.36	10.49	10.63	10.77	10.90	11.05	11.20	11.35
92	11.50	11.66	11.82	11.99	12.16	12.33	12.51	12.70	12.89	13.08
93	13.29	13.49	13.71	13.93	14.15	14.38	14.63	14.87	15.13	15.39
94	15.67	15.95	16.24	16.54	16.86	17.18	17.52	17.87	18.23	18.61
95	19.00	19.41	19.83	20.28	20.74	21.22	21.73	22.26	22.81	23.39
96	24.00	24.64	25.32	26.03	26.78	27.57	28.41	29.30	30.25	31.26
97	32.33	33.48	34.71	36.04	37.46	39.00	40.67	42.48	44.45	46.62
98	49.00	51.6	54.6	57.8	61.5	65.7	70.4	75.9	82.3	89.9
99	99.0	110	124	142	166	199	249	332	499	999

Tabelle zur Berechnung der Brechungsindices für Natriumlicht nach Pulfrich.

Grad	Min.	Brechungsindex	d	Grad	Min.	Brechungsindex	d	Grad	Min.	Brechungsindex	d
0	0	1,61 511	0,1	8	0	1,60 910	2,5	16	0	1,59 141	4,8
	10	510	0,1		10	885	2,5		10	093	4,9
	20	509	0,1		20	860	2,6		20	044	4,9
	30	508	0,2		30	834	2,7		30	1,58 995	5,0
	40	506	0,2		40	807	2,7		40	945	5,1
	50	504	0,3		50	780	2,8		50	894	5,1
1	0	1,61 501	0,3	9	0	1,60 752	2,8	17	0	1,58 843	5,2
	10	498	0.4		10	724	2,9		10	791	5,2
	20	494	0,5		20	695	2,9		20	739	5,2
	30	489	0,5		30	666	3,0		30	687	5.3
	40	484	0,5		40	636	3,0		40	634	5,3
	50	479	0,6		50	606	3,1		50	581	5,4
2	0	1,61 473	0,6	10	0	1,60 575	3,2	18	0	1,58 527	5,4
	10	467	0,7		10	543	3,2		10	473	54
	20	460	0,8		20	511	3,2		20	419	5,5
	30	452	0,8		30	479	3,3		30	364	5,5
	40	444	0,9		40	446	3,3		40	309	5,6
	50	435	0,9		50	413	3,4		50	253	5,7
3	0	1,61 426	1,0	11	0	1,60 379	3,4	19	0	1,58 196	5,7
	10	416	1,0		10	345	3,4		10	139	5,7
	20	406	1,1		20	311	3,5		20	082	5,8
	30	395	1,1		30	276	3,6		30	024	5,8
	40	384	1,2		40	240	3,6		40	1,57 966	5,9
	50	372	1,2		50	204	3,7		50	907	5,9
4	0	1,61 360	1,3	12	0	1,60 167	3,7	20	0	1,57 848	6,0
	10	347	1,4		10	130	3,7		10	788	6,0
	20	333	1,4		20	093	3,8		20	728	6,0
	30	319	1,4		30	055	3,9		30	668	6,1
	40	305	1,5		40	016	3,9		40	607	6,1
	50	290	1,5		50	1,59 977	4,0		50	546	6,1
5	0	1,61 275	1,5	13	0	1,59 937	4,0	21	0	1,57 485	6,2
	10	260	1,6		10	897	4,1		10	423	6,2
	20	244	1,7		20	856	4,1		20	361	6,3
	30	227	1,8		30	815	4,2		30	298	6,4
	40	209	1,8		40	773	4,2		40	234	6,4
	50	191	1,9		50	731	4,2		50	170	6,4
6	0	1,61 172	1,9	14	0	1,59 689	4,3	22	0	1,57 106	6,4
	10	153	1,9		10	646	4,3		10	042	6.5
	20	134	2,0		20	603	4,4		20	1 56 977	6,5
	30	114	2,1		30	559	4,5		30	912	6,6
	40	093	2,1		40	514	4,5		40	846	6,6
	50	072	2,2		50	469	4,6		50	780	6,7
7	0	1,61 050	2,2	15	0	1,59 423	4,6	23	0	1,56 713	6,7
	10	028	2,3		10	377	4,6		10	646	6,7
	20	005	2,3		20	331	4.7		20	579	6,8
	30	1,60 982	2,3		30	284	4.7		30	511	6,8
	40	959	2,4		40	237	4,8		40	443	6,8
	50	935	2,5		50	189	4,8		50	375	6,9
8	0	1,60 910		16	0	1,59 141		24	0	1,56 306	

Grad	Min.	Brechungs-index	d	Grad	Min.	Brechungs-index	d	Grad	Min.	Brechungs-index	d
24	0	1,56 306	7,0	32	0	1,52 570	8,6	40	0	1,48 168	9,7
	10	236	7,0		10	484	8,6		10	071	9,7
	20	166	7,0		20	398	8,6		20	1,47 974	9,7
	30	096	7,1		30	312	8,7		30	877	9,7
	40	025	7,1		40	225	8,7		40	780	9,7
	50	1,55 954	7,1		50	138	8,7		50	683	9,7
25	0	1,55 883	7,1	33	0	1,52 051	8,8	41	0	1,47 586	9,8
	10	812	7.2		10	1,51 963	8,8		10	488	9,8
	20	740	7,2		20	875	8,8		20	390	9,8
	30	668	7,3		30	787	8,8		30	292	9,8
	40	595	7,3		40	699	8,8		40	194	9,8
	50	522	7,4		50	611	8,9		50	096	9,8
26	0	1,55 448	7,4	34	0	1,51 522	8,9	42	0	1,46 998	9,8
	10	374	7,4		10	433	9,0		10	900	9,9
	20	300	7,5		20	343	9,0		20	801	9,9
	30	225	7,5		30	253	9,0		30	702	9,9
	40	150	7,5		40	163	9,0		40	603	9,9
	50	075	7,6		50	073	9,0		50	504	9,9
27	0	1,54 999	7,6	35	0	1,50 983	9,1	43	0	1,46 405	9,9
	10	923	7,6		10	892	9,1		10	306	9,9
	20	847	7,7		20	801	9,1		20	207	9,9
	30	770	7,7		30	710	9,1		30	108	9,9
	40	693	7,8		40	619	9,2		40	009	10,0
	50	615	7,8		50	527	9,2		50	1,45 909	10,0
28	0	1,54 537	7,8	36	0	1,50 435	9,2	44	0	1,45 809	10,0
	10	459	7,9		10	343	9,2		10	709	10,0
	20	380	7,9		20	251	9,2		20	609	10,0
	30	301	7,9		30	159	9,3		30	509	10,0
	40	222	7,9		40	066	9,3		40	409	10,0
	50	143	8,0		50	1,49 973	9,3		50	309	10,0
29	0	1,54 063	8,0	37	0	1,49 880	9,3	45	0	1,45 209	10,0
	10	1,53 983	8,1		10	787	9,4		10	109	10,0
	20	902	8,1		20	693	9,4		20	009	10,0
	30	821	8,1		30	599	9,4		30	1,44 909	10,0
	40	740	8,2		40	505	9,4		40	809	10,1
	50	658	8,2		50	411	9,4		50	708	10,1
30	0	1,53 576	8,2	38	0	1,49 317	9,5	46	0	1,44 607	10,1
	10	494	8,2		10	222	9,5		10	506	10,0
	20	412	8,3		20	127	9,5		20	406	10,1
	30	329	8,3		30	032	9,5		30	305	10,1
	40	246	8,3		40	1,48 937	9,5		40	204	10,0
	50	163	8,4		50	842	9,6		50	104	10,1
31	0	1,53 079	8,4	39	0	1,48 746	9,6	47	0	1,44 003	10,0
	10	1,52 995	8,4		10	650	9,6		10	1,43 903	10,1
	20	911	8,5		20	554	9,6		20	802	10,1
	30	826	8,5		30	458	9,6		30	701	10,1
	40	741	8,5		40	362	9,7		40	600	10,1
	50	656	8,6		50	265	9,7		50	499	10,1
32	0	1,52 570		40	0	1,48 168		48	0	1,43 398	

Grad	Min.	Brechungsindex	d	Grad	Min.	Brechungsindex	d	Grad	Min.	Brechungsindex	d
48	0	1,43 398	10,1	56	0	1,38 610	9,8	64	0	1,34 191	8,5
	10	297	10,1		10	513	9,7		10	106	8,5
	20	196	10,0		20	416	9,7		20	021	8,5
	30	096	10,1		30	319	9,7		30	1,33 936	8,4
	40	1,42 995	10,1		40	222	9,7		40	852	8,4
	50	894	10,1		50	125	9,6		50	768	8,4
49	0	1,42 793	10,0	57	0	1,38 029	9,6	65	0	1,33 684	8,3
	10	693	10,1		10	1,37 933	9,6		10	601	8,3
	20	592	10,1		20	837	9,6		20	518	8,2
	30	491	10,1		30	741	9,6		30	436	8,2
	40	390	10,1		40	645	9,5		40	354	8,2
	50	289	10,1		50	550	9,5		50	272	8,1
50	0	1,42 188	10,1	58	0	1,37 455	9,5	66	0	1,33 191	8,1
	10	087	10,0		10	360	9,5		10	110	8,1
	20	1,41 987	10,1		20	265	9,5		20	029	8,0
	30	886	10,0		30	170	9,5		30	1,32 949	8,0
	40	786	10,1		40	075	9,4		40	869	7,9
	50	685	10,1		50	1,36 981	9,4		50	790	7,9
51	0	1,41 584	10,0	59	0	1,36 887	9,3	67	0	1,32 711	7,9
	10	484	10,1		10	794	9,3		10	632	7,8
	20	383	10,0		20	701	9,3		20	554	7,8
	30	283	10,0		30	608	9,3		30	476	7,7
	40	183	10,0		40	515	9,3		40	399	7,7
	50	083	10,0		50	422	9,3		50	322	7,7
52	0	1,40 983	10,1	60	0	1,36 329	9,2	68	0	1,32 245	7,6
	10	882	10,0		10	237	9,2		10	169	7,6
	20	782	10,0		20	145	9,2		20	093	7,5
	30	682	10,0		30	053	9,2		30	013	7,5
	40	582	10,0		40	1,35 961	9,1		40	1,31 943	7,4
	50	482	9,9		50	870	9,1		50	869	7,4
53	0	1,40 383	10,0	61	0	1,35 779	9,1	69	0	1,31 795	7,4
	10	283	10,0		10	688	9,0		10	721	7,3
	20	183	9,9		20	598	9,0		20	648	7,3
	30	084	9,9		30	508	9,0		30	575	7,2
	40	1,39 985	9,9		40	418	8,9		40	503	7,2
	50	886	9,9		50	329	8,9		50	431	7,2
54	0	1,39 787	9,8	62	0	1,35 240	8,9	70	0	1,31 359	7,1
	10	689	9,9		10	151	8,9		10	288	7,0
	20	590	9,9		20	062	8,8		20	218	7,0
	30	491	9,9		30	1,34 974	8,8		30	148	7,0
	40	392	9,8		40	886	8,8		40	078	6,9
	50	294	9,8		50	798	8,8		50	009	6,8
55	0	1,39 196	9,8	63	0	1,34 710	8,7	71	0	1,30 941	6,8
	10	098	9,8		10	623	8,7		10	873	6,8
	20	000	9,8		20	536	8,7		20	805	6,7
	30	1,38 902	9,8		30	449	8,6		30	798	6,7
	40	804	9,7		40	363	8,6		40	671	6,6
	50	707	9,7		50	277	8,6		50	605	6,6
56	0	1,38 610		64	0	1,34 191		72	0	1,30 539	

Tabelle zur Berechnung des $\log \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ aus dem Brechungsindex n nach Conrady.

$\log \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 0, \ldots - 1.$

$n =$		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Diff. ca.
1,30	2	7182	7315	7447	7579	7710	7841	7972	8102	8231	8360	131
1		8488	8616	8744	8871	8998	9124	9250	9375	9500	9625	127
2		9749	9873	9996	*0119	*0241	*0363	*0485	*0606	*0726	*0846	123
3	3	0966	1085	1204	1323	1441	1559	1676	1793	1909	2025	118
4		2141	2256	2371	2486	2600	2714	2828	2941	3054	3166	114
5		3278	3390	3501	3612	3723	3833	3943	4053	4162	4271	110
6		4379	4487	4595	4703	4810	4917	5023	5129	5235	5341	107
7		5446	5551	5656	5760	5864	5968	6071	6174	6277	6379	104
8		6481	6583	6684	6785	6886	6986	7086	7186	7286	7385	100
9		7484	7583	7681	7779	7877	7974	8071	8168	8265	8361	97
1,40		8457	8553	8648	8743	8838	8933	9027	9121	9215	9309	95
1		9402	9495	9588	9681	9773	9865	9957	*0048	*0139	*0230	92
2	4	0321	0412	0502	0592	0682	0771	0860	0949	1038	1127	90
3		1215	1303	1391	1479	1566	1653	1740	1827	1914	2000	87
4		2086	2172	2258	2343	2428	2513	2597	2681	2765	2849	85
5		2933	3017	3100	3183	3266	3348	3430	3513	3595	3677	82
6		3758	3839	3920	4001	4082	4162	4242	4322	4402	4482	80
7		4561	4640	4719	4798	4877	4955	5033	5111	5189	5267	78
8		5344	5421	5498	5575	5652	5728	5804	5880	5956	6032	76
9		6107	6182	6257	6332	6407	6482	6656	6630	6704	6778	75
1,50		6852	6926	6999	7072	7145	7218	7291	7363	7435	7507	73
1		7579	7651	7723	7794	7865	7936	8007	8078	8148	8218	71
2		8288	8358	8428	8498	8567	8636	8706	8775	8844	8913	69
3		8981	9049	9118	9186	9254	9322	9389	9457	9524	9591	68
4		9658	9725	9792	9858	9925	9991	*0057	*0123	*0189	*0255	66
5	5	0320	0385	0451	0516	0581	0645	0710	0774	0839	0903	65
6		0967	1031	1095	1158	1222	1285	1348	1411	1474	1537	63
7		1600	1663	1725	1787	1849	1911	1973	2035	2096	2158	62
8		2219	2280	2341	2402	2463	2523	2584	2644	2704	2764	61
9		2824	2884	2944	3003	3062	3122	3681	3240	3299	3357	60

Tabelle der den übrigbleibenden Lichtstärken J' entsprechenden Extinktionskoëffizienten nach Vierordt, bearbeitet von G. Krüſs.

Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient
0,990	0,00437	0,735	0,13372	0,563	0,24950	0,458	0,33914
0,980	0,00878	0,730	0,13668	0,560	0,25182	0,455	0,34199
0,970	0,01323	0,725	0,13967	0,558	0,25337	0,453	0,34391
0,960	0,01773	0,720	0,14267	0,555	0,25571	0,450	0,34679
0,950	0,02228	0,715	0,14570	0,553	0,25728	0,448	0,34873
0,940	0,02688	0,710	0,14875	0,550	0,25964	0,445	0.35164
0,930	0,03152	0,705	0,15182	0,548	0,26122	0,443	0,35360
0,920	0,03622	0,700	0,15491	0,545	0,26361	0,440	0,35655
0,910	0,04096	0,695	0,15802	0,543	0,26521	0,438	0,35853
0,900	0,04576	0,690	0,16116	0,540	0,26761	0,435	0,36152
0,895	0,04818	0,685	0,16431	0,538	0,26922	0,433	0,36352
0,890	0,05061	0,680	0,16750	0,535	0,27165	0,430	0,36654
0,885	0,05306	0,675	0,17070	0,533	0,27328	0,428	0,36856
0,880	0,05552	0,670	0,17393	0,530	0,27573	0,425	0,37162
0,875	0,05800	0,665	0,17718	0,528	0,27737	0,423	0,37366
0,870	0,06049	0,660	0,18046	0,525	0,27985	0,420	0,37676
0,865	0.06299	0,655	0,18376	0,523	0,28150	0,418	0,37883
0,860	0,06551	0,650	0,18709	0,520	0,28400	0,415	0,38196
0,855	0,06804	0,645	0,19045	0,518	0,28568	0,413	0,38405
0,850	0,07059	0,640	0,19382	0,515	0,28820	0,410	0,38722
0,845	0,07315	0,635	0,19723	0,513	0,28989	0,408	0,38934
0,840	0,07573	0,630	0,20066	0.510	0,29243	0,405	0,39255
0,835	0,07832	0,625	0,20412	0,508	0,29414	0,403	0,39460
0,830	0,08093	0,620	0,20761	0,505	0,29671	0,400	0,39794
0,825	0,08355	0,615	0,21113	0,503	0,29844	0,399	0,39903
0,820	0,08619	0,610	0,21468	0,500	0,30103	0,398	0,40012
0,815	0,08885	0,605	0,21825	0,498	0,30278	0,397	0,40121
0,810	0,09152	0,600	0,22185	0,495	0,30540	0,396	0,40231
0,805	0,09421	0,598	0,22330	0,493	0,30716	0,395	0,40341
0,800	0,09691	0,595	0,22549	0,490	0,30981	0,394	0,40451
0,795	0,09964	0,593	0,22695	0,488	0,31159	0,393	0,40561
0,790	0,10238	0,590	0,22915	0,485	0,31426	0,392	0,40672
0,785	0,10514	0,588	0,23063	0,483	0,31606	0,391	0,40783
0,780	0,10791	0,585	0,23285	0,480	0,31876	0,390	0,40894
0,775	0,11070	0,583	0,23434	0,478	0,32058	0,389	0,41006
0,770	0,11351	0,580	0,23658	0,475	0,32331	0,388	0,41117
0,765	0,11634	0,578	0,23808	0.473	0,32514	0,387	0,41229
0,760	0,11919	0,575	0,24034	0,470	0,32791	0,386	0,41342
0,755	0,12206	0,573	0,24185	0,468	0,32976	0,385	0,41454
0,750	0,12494	0,570	0,24413	0,465	0,33255	0,384	0,41567
0,745	0,12785	0,568	0,24566	0,463	0,33442	0,383	0,41681
0,740	0,13077	0,565	0,24796	0,460	0,33725	0,382	0,41794

Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient
0,381	0,41908	0,333	0,47756	0,285	0,54516	0,237	0,62526
0,380	0,42022	0,332	0,47887	0,284	0,54669	0,236	0,62709
0,379	0,42137	0,331	0,48018	0,283	0,54822	0,235	0,62894
0,378	0,42251	0,330	0,48149	0,282	0,54976	0,234	0,63079
0,377	0,42366	0,329	0,48281	0,281	0,55130	0,233	0,63265
0,376	0,42482	0,328	0,48413	0,280	0,55285	0,232	0,63452
0,375	0,42597	0,327	0,48546	0,279	0,55440	0,231	0,63639
0,374	0,42713	0,326	0,48679	0,278	0,55596	0,230	0,63828
0,373	0,42830	0,325	0,48812	0,277	0,55753	0,229	0,64017
0,372	0,42946	0,324	0,48946	0,276	0,55910	0,228	0,64207
0,371	0,43063	0,323	0,49080	0,275	0,56067	0,227	0,64398
0,370	0,43180	0,322	0,49215	0,274	0,56225	0,226	0,64590
0,369	0,43298	0,321	0,49350	0,273	0,56384	0,225	0,64782
0,368	0,43416	0,320	0,49485	0,272	0,56544	0,224	0,64976
0,367	0,43534	0,319	0,49621	0,271	0,56704	0,223	0,65170
0,366	0,43652	0,318	0,49758	0,270	0,56864	0,222	0,65365
0,365	0,43771	0,317	0,49895	0,269	0,57025	0,221	0,65561
0,364	0,43890	0,316	0,50032	0,268	0,57187	0,220	0,65758
0,363	0,44010	0,315	0,50169	0,267	0,57349	0,219	0,65956
0,362	0,44130	0,314	0,50308	0,266	0,57512	0,218	0,66155
0,361	0,44250	0,313	0,50446	0,265	0,57676	0,217	0,66355
0,360	0,44370	0,312	0,50585	0,264	0,57840	0,216	0,66555
0,359	0,44491	0,311	0,50724	0,263	0,58005	0,215	0,66757
0,358	0,44612	0,310	0,50864	0,262	0,58170	0,214	0,66959
0,357	0,44734	0,309	0,51005	0,261	0,58336	0,213	0,67163
0,356	0,44855	0,308	0,51145	0,260	0,58503	0,212	0,67367
0,355	0,44978	0,307	0,51287	0,259	0,58671	0,211	0,67572
0,354	0,45100	0,306	0,51428	0,258	0,58839	0,210	0,67779
0,353	0,45223	0,305	0,51571	0,257	0,59007	0,209	0,67986
0,352	0,45346	0,304	0,51713	0,256	0,59176	0,208	0,68194
0,351	0,45470	0,303	0,51856	0,255	0,59346	0,207	0,68403
0,350	0,45594	0,302	0,52000	0,254	0,59517	0,206	0,68614
0,349	0,45718	0,301	0,52144	0,253	0,59688	0,205	0,68825
0,348	0,45843	0,300	0,52288	0,252	0,59860	0,204	0,69037
0,347	0,45968	0,299	0,52433	0,251	0,60033	0,203	0,69251
0,346	0,46093	0,298	0,52579	0,250	0,60206	0,202	0,69465
0,345	0,46219	0,297	0,52726	0,249	0,60381	0,201	0,69681
0,344	0,46345	0,296	0,52871	0,248	0,60555	0,200	0,69897
0,343	0,46471	0,295	0,53018	0,247	0,60731	0,199	0,70115
0,342	0,46598	0,294	0,53166	0,246	0,60907	0,198	0,70334
0,341	0,46725	0,293	0,53314	0,245	0,61084	0,197	0,70554
0,340	0,46853	0,292	0,53462	0,244	0,61262	0,196	0,70775
0,339	0,46981	0,291	0,53611	0,243	0,61440	0,195	0,70995
0,338	0,47109	0,290	0,53761	0,242	0,61619	0,194	0,71220
0,337	0,47238	0,289	0,53919	0,241	0,61799	0,193	0,71445
0,336	0,47367	0,288	0,54061	0,240	0,61979	0,192	0,71670
0,335	0,47496	0,287	0,54212	0,239	0,62161	0,191	0,71897
0,334	0,47626	0,286	0,54364	0,238	0,62343	0,190	0,72125

Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient
0,189	0,72354	0,145	0,83864	0,102	0,99140	0,059	1,22915
0,188	0,72585	0,144	0,84164	0,101	0,99568	0,058	1,23658
0,187	0,72816	0,143	0,84467	0,100	1,00000	0,057	1,24413
0,186	0,73049	0,142	0,84772	0,099	1,00437	0,056	1,25182
0,185	0,73283	0,141	0,85079	0,098	1,00878	0 055	1,25964
0,184	0,73519	0,140	0,85388	0,097	1,01323	0,054	1,26761
0,183	0,73755	0,139	0,85699	0,096	1,01773	0,053	1,27573
0,182	0,73993	0,138	0,86013	0,095	1,02228	0,052	1,28400
0,181	0,74233	0,137	0,86328	0,094	1,02688	0,051	1,29243
0,180	0,74473	0,136	0,86647	0,093	1,03152	0,050	1,30103
0,179	0,74715	0,135	0,86967	0,092	1,03622	0,049	1,30981
0,178	0,74958	0,134	0,87290	0,091	1,04096	0,048	1,31876
0,177	0,75203	0,133	0,87615	0,090	1,04546	0,047	1,32719
0,176	0,75449	0,132	0,87943	0,089	1,05061	0,046	1,33725
0,175	0,75697	0,131	0,88273	0,088	1,05552	0,045	1,34679
0,174	0,75946	0,130	0,88606	0,087	1,06094	0,044	1,35655
0,173	0,76196	0,129	0,88942	0,086	1,06551	0,043	1,36654
0,172	0,76448	0,128	0,89279	0,085	1,07059	0,042	1,37676
0,171	0,76701	0,127	0,89620	0,084	1,07573	0,041	1,38722
0,170	0,76956	0,126	0,89963	0,083	1,08093	0,040	1,39794
0,169	0,77212	0,125	0,90309	0,082	1,08619	0,039	1,40894
0,168	0,77470	0,124	0,90658	0,081	1,09152	0,038	1,42022
0,167	0,77729	0,123	0,91010	0,080	1,09692	0,037	1,43180
0,166	0,77990	0,122	0,91365	0,079	1,10238	0,036	1,44370
0,165	0,78252	0,121	0,91722	0,078	1,10791	0,035	1,45594
0,164	0,78516	0,120	0,92082	0,077	1,11351	0,034	1,46853
0,163	0,78782	0,119	0,92446	0,076	1,11919	0,033	1,48149
0,162	0,79049	0,118	0,92812	0,075	1,12494	0,032	1,49485
0,161	0,79318	0,117	0,93182	0,074	1,13077	0,031	1,50864
0,160	0,79588	0,116	0,93555	0,073	1,13668	0,030	1,52288
0,159	0,79861	0,115	0,93931	0,072	1,14267	0,029	1,53761
0,158	0,80135	0,114	0,94310	9,071	1,14875	0,028	1,55285
0,157	0,80411	0,113	0,94963	0,070	1,15491	0,027	1,56864
0,156	0,80688	0,112	0,95079	0,069	1,16116	0,026	1,58503
0,155	0,80967	0,111	0,95468	0,068	1,16750	0,025	1,60206
0,154	0,81248	0,110	0,95861	0,067	1,17393	0,024	1,61979
0,153	0,81531	0,109	0,96258	0,066	1,18046	0,023	1,63828
0,152	0,81816	0,108	0,96658	0,065	1,18709	0,022	1,65758
0,151	0,82103	0,107	0,97062	0,064	1,19382	0,021	1,67779
0,150	0,82391	0,106	0,97470	0,063	1,20066	0,020	1,69897
0,149	0,82682	0,105	0,97882	0,062	1,20761	0,015	1,82391
0,148	0,82974	0,104	0,98297	0,061	1,21468	0,010	2,00000
0,147	0,83269	0,103	0,98719	0,060	1,22185	0,005	2,30103
0,146	0,83565						

Korrektionstabelle für den herausragenden Faden bei sog. Normalthermometern aus Jenaer Glas (Stab und Einschluss) nach Rimbach.

0—100° in $^1/_{10}$° geteilt. Gradlänge ca. 4 mm,
t abgelesene Temperatur, *t*° Temperatur der umgebenden Luft,
n Anzahl der herausragenden Fadengrade.

$t - t^0$	= 30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85
n = 10	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,10
20	0,12	0,12	0,13	0,14	0.15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20	0,22	0,23
30	0,21	0,22	0,23	0.24	0,25	0,25	0,27	0,29	0,31	0,33	0,35	0,37
40	0,28	0,29	0,31	0,33	0,35	0,37	0,39	0,41	0,43	0,45	0,48	0,51
50	0,36	0,38	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48	0,50	0,53	0,57	0,61	0,65
60	0,45	0,48	0,51	0,53	0,55	0,57	0,60	0,63	0,66	0,69	0,73	0,78
70	—	—	—	—	—	0,66	0,69	0,71	0,75	0,81	0,87	0,92
80	—	—	—	—	—	—	0,76	0,81	0,87	0,93	1,00	1,06
90	—	—	—	—	—	—	—	0,92	0,99	1,06	1,13	1,20
100	—	—	—	—	—	—	—	—	0,10	1,18	1,26	1,34

Weitere Tabellen für (Einschluss und Stab-) Thermometer aus Jenaer Glas von 0—360° Länge siehe Rimbach, Ber. d. d. chem Ges. 22, S. 3074, 1889.

Register.

(Die beigesetzten Zahlen beziehen sich auf die Seiten.)







